RYSZARD TADEUSZ SIKORSKI

PODSTAWY CHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

WARSZAWA 1981
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Pozycja dotowana przez Ministerstwo NSzWiT

Skrypt dla studentów
wyższych szkół technicznych

Redaktor *Jadwiga Kirejczyk*
Redaktor techniczny *Alicja Kosmowska*
Korektor *Anna Ciach*

ISBN 83-01-02811-4

Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Oddział w Łodzi 1981

Wydanie I. Nakład 2900+100 egz. Ark. wyd. 23,75. Ark. druk. 26,50.
Papier offset. kl. V, 70 g, 70 × 100. Oddano do składania w listopadzie 1980 r.
Podpisano do druku w czerwcu 1981 r. Druk ukończono w sierpniu 1981 r.
Zam. 637/80. CW-1. Cena zł 40,—

Zakład Graficzny Wydawnictw Naukowych
Łódź, ul. Żwirki 2

SPIS RZECZY

O d   A u t o r a

Przedstawiony w skrypcie materiał stanowi przegląd współczesnych metod otrzymywania syntetycznych związków wielkocząsteczkowych. W doborze materiału położono nacisk przede wszystkim na aspekty teoretyczne, uogólniające. Z tego powodu tak dużo uwagi poświęcono mechanizmom polimeryzacji.

Opisowa część technologiczna jest ograniczona do minimum. Materiał teoretyczny ułożony jest według stopnia trudności problematyki, tak aby różne grupy szkoleniowe, tj. zawodowe, magisterskie i doktoranckie, mogły dobierać materiał stosownie do zakresu programu. Niektóre problemy pozostawiono nierozstrzygnięte do końca, gdyż przekraczało to pułap dotychczasowej wiedzy. Na miejsca te Autor zwraca uwagę Czytelnika, polecając je Jego dociekliwości i przemyśleniu.

Materiał zawarty w skrypcie jest dostosowany do programu wykładu z chemii i częściowo technologii związków wielkocząsteczkowych na wydziałach chemicznych politechnik. Nie obejmuje zatem danych zawartych w programach innych przedmiotów, a zwłaszcza fizyki i chemii fizycznej polimerów oraz technologii, przetwórstwa i analizy tworzyw sztucznych.

Autor pragnie złożyć serdeczne podziękowanie współpracownikom uczestniczącym w korektach, a zwłaszcza dr. A. Puszyńskiemu i mgr T. Trawczyńskiej.

1. WIADOMOŚCI OGÓLNE

1.1. WPROWADZENIE

Przedmiot chemia i technologia związków wielkocząsteczkowych traktuje o dziedzinie, która należy do najstarszych i najmłodszych. Najstarszych dlatego, że cała otaczająca nas przyroda to w większości związki wielkocząsteczkowe. Na naszych oczach odbywają się biosyntezy związków wielkocząsteczkowych, takich jak białko, celuloza czy skrobia. Od wieków człowiek przyzwyczaił się i nauczył wykorzystywać dobrodziejstwa dostępności wielkocząsteczkowych tworzyw naturalnych (tj. występujących w przyrodzie). W miarę jednak poznawania otaczającego świata przez człowieka, metody wykorzystania związków wielkocząsteczkowych stają się coraz bardziej doskonałe. Były to jednak jedynie nieraz intuicyjne rozwiązania. Stan taki trwał prawie że do lat obecnych, kiedy to dopiero opracowano podwaliny naukowe chemii polimerów.

W proporcjach historycznych kilkudziesięcioletnia era naukowego zajęcia się problematyką związków wielkocząsteczkowych jest okresem w pełni uzasadniającym określenie tej gałęzi nauki jako młodej.

W zasadzie pierwsze zainteresowanie naukowymi aspektami problemu datuje się znacznie wcześniej niż w ogóle powstały podstawowe opracowania chemii i technologii. W pierwszej połowie XIX w. Schönbern i Pelouse modyfikują chemicznie celulozę drogą nitrowania. Następnie Le Chardonett wiedziony genialną wprost intuicją wykorzystuje ten fakt do opracowania pierwszego włókna sztucznego, jakim był jedwab kolodionowy. Adaptując podpatrzoną metodę przędzenia przez jedwabnika, opracowuje on cykl technologiczny polegający na:

1) rozpuszczeniu azotanu celulozy w rozpuszczalnikach, tj. mieszaninie alkoholu etylowego i eteru etylowego,

2) uformowanie tego roztworu w dyszach formujących, tzw. filierach przędzalniczych, w kształt misternych strumyczków,

3) następnym wytrąceniu z powrotem tzw. nitrocelulozy przez odparowanie rozpuszczalników,

4) włókiennicze wykończenie jedwabiu.

W tym jednym tylko rozwiązaniu mieści się kilka interesujących problemów, których istota została wyjaśniona znacznie później. Są to m.in. następujące koncepcje.

1. Aby doprowadzić do rozpuszczalności celulozy należy wyeliminować przyczyny występowania mostków wodorowych pomiędzy jej łańcuchami; uczyniono to przez związanie grup hydroksylowych nitrocelulozy w estry z kwasem azotowym.

2. Nitroceluloza nie jest rozpuszczalna ani w alkoholu, ani w eterze etylowym z osobna, lecz dopiero w ich mieszaninie. Jest to interesujący przypadek działania rozpuszczalników.

3. Formowanie włókna opracowane przez Le Chardonetta klasyfikowane jest obecnie jako tzw. sucha metoda formowania tworzyw i należy do rzędu efektywnych rozwiązań.

Powyższy przykład ilustruje należycie wagę zagadnienia. Od tego czasu nastąpiło nie tylko bierne wykorzystanie poszczególnych produktów naturalnych, ale świadome zmodyfikowanie właściwości tych surowców. Coraz wyraźniej zaczyna formować się zasada dostosowywania właściwości produktów do porzeb człowieka, nie zaś odwrotnie.

Kolejnym etapem rozwoju tej dziedziny jest synteza nowych związków wielkocząsteczkowych, tzw. polimerów. I oto znowu interesujący przypadek. Nawet dzisiaj, kiedy ludzkość nauczyła się syntezować dziesiątki tysięcy polimerów, w różny sposób modyfikować ich właściwości, wiele jeszcze naturalnych związków wielkocząsteczkowych, jak właśnie białka, celuloza, nie zostało otrzymanych syntetycznie. A jest ku temu wiele poważnych przyczyn, wśród nich pilna potrzeba uzupełniania zapasów niektórych związków oraz nie mniej pilna i stale aktualna potrzeba poznania procesów biologicznych. Nie bez znaczenia jest również zwykła ciekawość, jako że człowiek jest tymi związkami otoczony na co dzień, gdyż ogólna ilość substancji organicznej naszego globu i atmosfery sięga rzędu 10^{17} ton.

Tak więc dziedzina związków wielkocząsteczkowych to zupełnie odrębna gałąź nauki. Na jej przykładzie najdobitniej dostrzega się nowoczesne prądy zmierzające do większego zacierania granic mię-

dzydyscyplinarnych. Trudno byłoby dzisiaj przesądzić, czy jest to gałąź chemii organicznej czy nieorganicznej. Na równi bowiem są popularne polimery organiczne jak i nieorganiczne. Liczne związki nieorganiczne okazały się także związkami o wielokrotnej budowie, np. typu AAAAA. Ale aby zrealizować pełny cykl technologiczny, konieczne jest ścisłe sprzęgnięcie tej gałęzi z dyscyplinami fizycznymi, mechanicznymi, elektrycznymi, biologicznymi a nawet plastycznymi. Dopiero takie wzajemne przeniknięcie tych dyscyplin, oparte na dobrych podstawach matematycznych, tworzy właśnie kształt dyscypliny, jaką jest obecnie chemia i technologia związków wielkocząsteczkowych. I chyba głównie dzięki tak oryginalnemu podejściu badaczy do tej dziedziny, obok szerokiego zapotrzebowania na polimery, mógł nastąpić tak piękny, po prostu eksplozyjny jej rozwój. Miarą tego są dziesiątki tysięcy opracowań nowych polimerów, których właściwości zostają uregulowane z dużą już precyzją, a metody przetwórcze i zakresy zastosowań przekroczyły wyobrażenia najśmielszych fantastów. Miarą tego jest również kilkadziesiąt tysięcy publikacji ukazujących się corocznie na temat polimerów i wykorzystanie polimerów w każdej dziedzinie. Dzisiejsze polimery nie są już środkami zastępczymi deficytowych, bardziej cennych materiałów. Potencjał produkcji nowych asortymentów oraz zespół oryginalnych właściwości czyni z polimerów tworzywa o cechach niedoścignionych często w inny sposób.

Nowoczesne polimery to takie, które potrafią przewyższyć np. w odporności na wodę królewską nawet metale szlachetne, takie, które mogą być idealnymi izolatorami albo też przewodnikami. Również takie, którymi można oczyścić wodę do stopni nieosiągalnych na drodze destylacji. To także takie, które chronią przed pożarem, a nawet same potrafią go ugasić.

Jest to więc dziedzina wielkich możliwości, ale i dziedzina wymagająca nie mniej poważnego podejścia, pracowitości i talentów. Liczę, że w takie właśnie ręce oddaję niniejszy skrypt do twórczego wykorzystania.

1.2. PODSTAWOWE POJĘCIA W CHEMII POLIMERÓW

Związki wielkocząsteczkowe stanowią osobną gałąź wiedzy, w skład której wchodzą chemia, fizyka i technologia syntezy, przetwarzania i stosowania polimerów. Wydzielenie polimerów w osobną dziedzinę

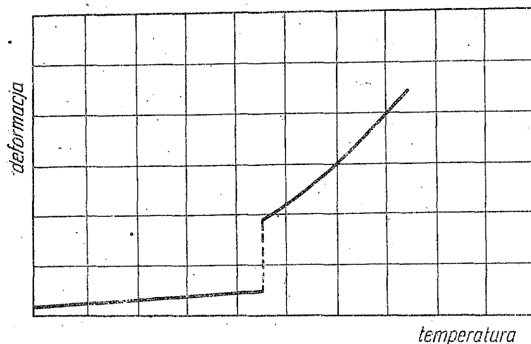
wynika przede wszystkim ze specyficznych właściwości tych związków w stosunku do innych. Różnice te przejawiają się głównie w fizycznych i mechanicznych właściwościach polimerów oraz ich układów z innymi składnikami.

Istotnym czynnikiem porównania i podziału różnych ciał może być sposób reakcji na działanie sił zewnętrznych. Małocząsteczkowe ciała stałe charakteryzują się dużymi wytrzymałościami przy bardzo małych wartościach odwracalnych deformacji. Z kolei ciecze odznaczają się nieograniczoną deformacją przy braku odpowiedniej wytrzymałości.

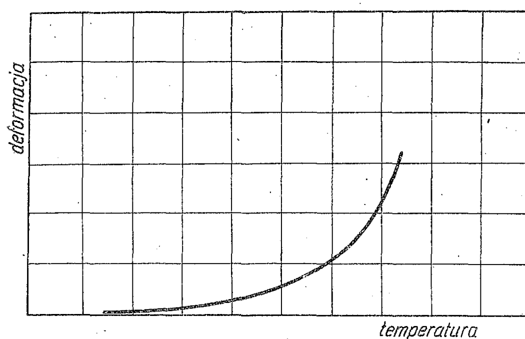
Związki wielkocząsteczkowe mają jednocześnie cechy ciał stałych i ciekłych. W fakcie tym tkwi istota zawrotnej kariery polimerów, zwłaszcza że przez odpowiedni dobór składu chemicznego oraz ukształtowania wielkości i umiejscowienie sił międzycząsteczkowych w polimerze można wręcz dowolnie zmieniać jego właściwości: od ciała stałego do ciekłego. Dobrą ilustrację tego stanowi modyfikacja chemiczna polimeru, skierowana na eliminowanie wiązań międzycząsteczkowych, przez co polimer staje się coraz mniej sztywny, coraz bardziej giętki. Na przykład Poliamid 66 podczas reakcji z formaldehydem przechodzi ze sztywnego, twardego i wytrzymałego polimeru o temperaturze mięknienia rzędu 510–560 K w ciało o konsystencji miodu i typowych właściwościach cieczy.

Połączenie w polimerze właściwości ciał stałych i ciekłych jest wyraźnie widoczne w kształcie tzw. krzywej termomechanicznej, zwłaszcza w odniesieniu do polimerów bezpostaciowych, tj. nie mających wielu obszarów uporządkowanych – krystalicznych. Krzywe termomechaniczne małocząsteczkowego krystalicznego ciała stałego (rys. 1.1) i zeszklonej cieczy (rys. 1.2) różnią się zdecydowanie od kształtu krzywej termomechanicznej bezpostaciowego związku wielkocząsteczkowego (rys. 1.3).

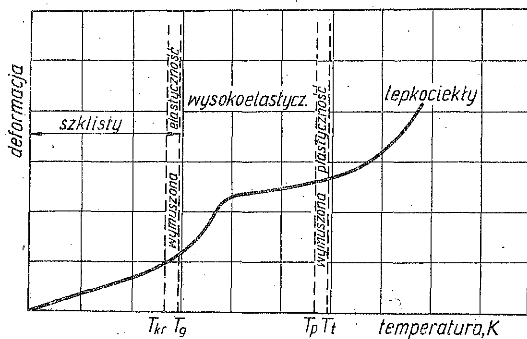
Małocząsteczkowe ciało stałe wykazuje skokowe przejście w stan ciekły, zwane punktem topnienia, ciecz zaś osiąga ten stan w sposób płynny. Natomiast zachowanie się polimeru ze wzrostem temperatury jest w pierszym etapie podobne do ciała stałego, w trzecim zaś do cieczy, co już jest ewenementem. Jest jeszcze etap drugi, będący swoistym skrzyżowaniem właściwości ciała stałego i ciekłego. Istnieją więc dwie graniczne temperatury dzielące zakresy istnienia stanów, a mianowicie **temperatura zeszklenia** T_g, oddzielająca stan ciała sprężystego od



Rys. 1.1. Krzywa termomechaniczna ciała małocząstkowego



Rys. 1.2. Krzywa termomechaniczna zeszklonej cieczy małocząsteczkowej



Rys. 1.3. Krzywa termomechaniczna bezpostaciowych związków wielkocząsteczkowych (T_{kr} – temperatura kruchości, T_g – temperatura zeszklenia, T_p – temperatura płynięcia, T_t – temperatura topnienia)

elastycznego, i **temperatura płynięcia** T_p, dzieląca stan elastyczny i plastyczny. Polimery w tych stanach różnią się typem i wielkością deformacji, co predestynuje je do odpowiedniej grupy tworzyw konstrukcyjnych, kauczuków czy plastomerów. Temu ciekawemu zagadnieniu najwięcej uwagi poświęcono w innych działach wiedzy o polimerach. Najistotniejszym momentem specyficznego kształtu krzywej termomechanicznej polimerów jest to, że wielkość bezwzględna temperatur zeszklenia i płynięcia może być świadomie regulowana przez dobór składników polimeru i regulację wielkości sił międzycząsteczkowych.

Z innych specyficznych cech polimerów można podać właściwości roztworów polimerów. Wszystkie odchylenia w stosunku do roztworów związków małocząsteczkowych charakteryzują się wspólną cechą: anomalii świadczących o rzekomo większym stężeniu cząsteczek polimeru w roztworze niż jest ono w rzeczywistości; prężność pary rozpuszczalnika nad roztworem jest mniejsza, a ciśnienie osmotyczne – większe niż powinno być dla roztworów idealnych. Również lepkość roztworów polimerów jest niewspółmiernie większa niż związków małocząsteczkowych. Wynika to z jej zależności od masy cząsteczkowej rozpuszczonego związku, co według Staudingera przedstawia równanie:

$$[\eta] = kM^{\alpha} \qquad (1.1)$$

gdzie: η – tzw. graniczna liczba lepkościowa, przy stężeniu ekstrapolowanym do zera, k i α – stałe, M – masa cząsteczkowa.

O specyficznej pozycji polimerów decydują więc ich właściwości oraz możliwość ich regulowania w określonym kierunku. Technika kształtowania tych właściwości jest specyficzna dla polimerów i rządzi nią zespół praw fizycznych i chemicznych, co jest teoretycznym motywem wyodrębnienia związków wielkocząsteczkowych z ogólnej technologii, tak organicznej jak i nieorganicznej.

Związki wielkocząsteczkowe mogą być organiczne, nieorganiczne i mieszane. Charakteryzują się one wspólną cechą: dużą masą cząsteczkową. Podstawy budowy jak również syntezy polimerów mogą być zilustrowane następującym przykładem. Jeżeli dwa małocząsteczkowe związki tworzą z sobą związek wielkocząsteczkowy, to powstała cząsteczka jest wielokrotnością molową związków wyjściowych:



$$nA + nB \longrightarrow \cdots A \cdot B \cdot A \cdot B \cdot A \cdots \longrightarrow [-A-B-]_n \quad (1.2)$$

monomer monomer polimer mer

gdzie: A i B – monomery, n – stopień polimeryzacji.

Taki proces nazywa się p o l i m e r y z a c j ą. Związki zdolne do tworzenia polimerów nazywa się m o n o m e r a m i. Zapis wzoru polimeru wymaga uproszczenia, w związku z czym wyszukuje się w polimerze powtarzający się element, wpisuje się go wraz z wiązaniami łączącymi z sobą mery w nawias, który zaopatrza się u dołu w indeks n, zwany s t o p n i e m p o l i m e r y z a c j i. Jest to liczba wskazująca liczbę merów znajdujących się w jednej makrocząsteczce. Może to być wyrażone ilorazem masy makrocząsteczki i masy meru:

$$n = \frac{M}{m} \quad (1.3)$$

gdzie: M – masa jednej makrocząsteczki, m – masa jednego meru.

Monomerem może być w zasadzie każdy związek, mający grupy funkcyjne zdolne do reagowania z sobą. Mogą to być grupy takie same, np. wiązania podwójne, lub różne, np. karboksylowa i hydroksylowa. Jeżeli reagujące z sobą grupy funkcyjne występują w jednym typie monomeru, mamy do czynienia z procesem h o m o p o l i m e r y z a c j i:



$$n\,x-A-y \longrightarrow [-A-]_n \quad (1.4)$$

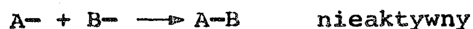
jeżeli zaś w dwóch różnych monomerach – h e t e r o p o l i m e r y z a c j i:



$$n\,x-A-x + n\,y-B-y \longrightarrow [-A-B-]_n \quad (1.5)$$

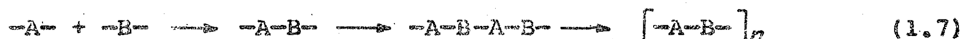
Fakt występowania w związku małocząsteczkowym grupy funkcyjnej nie jest jeszcze warunkiem ostatecznym dla uznania związku za monomer. Decydujące znaczenie ma l i c z b a g r u p f u n k c y j n y c h w m o n o m e r z e.

Jeśli bowiem przereagują z sobą monomery jednofunkcyjne lub jedno- i dwufunkcyjne, następuje wyczerpanie grup funkcyjnych i niemożliwość wzrostu cząsteczki już na stopniu dwu- lub trójmeru:




$$\begin{array}{ll} A- + B- \longrightarrow A-B & \text{nieaktywny} \\ -A- + 2B- \longrightarrow B-A-B & \text{nieaktywny} \end{array} \qquad (1.6)$$

W przypadku zaś monomerów dwufunkcyjnych [równ. (1.7)] powstaje dwumer mający w dalszym ciągu dwie grupy funkcyjne, a więc zdolny do dalszych reakcji; proces ten może powtarzać się wiele razy (poli - stąd termin polireakcja). W efekcie powstaje polimer o budowie liniowej:



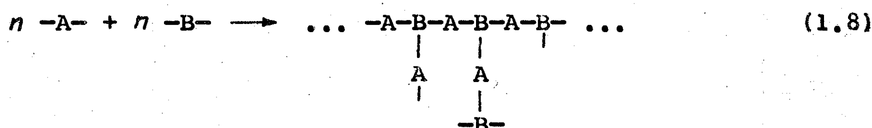
$$-A- + -B- \longrightarrow -A-B- \longrightarrow -A-B-A-B- \longrightarrow [-A-B-]_n \qquad (1.7)$$

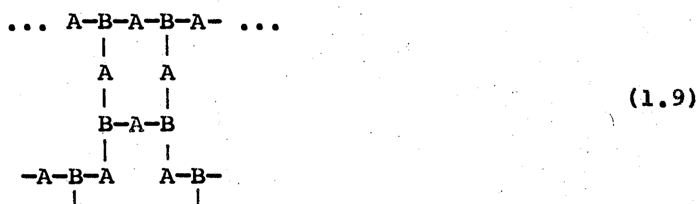
Teoretycznie cała ilość monomeru powinna znaleźć się w jednym długim łańcuchu. W praktyce jest to niemożliwe. Składa się na to wiele przyczyn, chociażby mała ruchliwość zbyt długich łańcuchów, równoległe powstawanie wielu centrów aktywnych i inne. W konsekwencji trudne jest nawet otrzymanie polimerów składających się z łańcuchów o jednakowej długości.

Większość polimerów jest bardziej lub mniej skomplikowaną mieszaniną łańcuchów o różnej długości. Nie jest to zresztą jedyna możliwość odchyleń w budowie polimeru. Zjawisko to nazywa się *polidyspersyjnością masy cząsteczkowej*. Polidyspersyjność ma duży wpływ na właściwości polimeru, gdyż zależą one od masy cząsteczkowej. Ma to poważne konsekwencje, jak zanik ostrego punktu topnienia polimeru, którego dłuższe łańcuchy topią się w odpowiednio wyższej temperaturze. W miarę ogrzewania takiego polimeru następuje stopniowe stapianie kolejnych jego frakcji, tak że w pewnych zakresach temperatury polimer będzie znajdował się w postaci roztworu wyższych frakcji w stopionych niższych, co przejawia się zmięknieniem polimeru. Stąd też częściej używany jest termin *temperatura mięknienia* polimeru niż temperatura topnienia, kiedy już wszystkie frakcje przejdą w stan ciekły.

Polidyspersyjne polimery trudno jest rozfrakcjonować na pojedyncze łańcuchy, a najwyżej na węższe frakcje, gdyż właściwości bliskich sobie długością łańcuchów są zbyt podobne. Dlatego wszystkie wartości określające właściwości polimerów polidyspersyjnych powinny być podawane jako średnie. Nad symbolem takiej wartości umieszcza się poprzeczną kreskę, np. średnia masa cząsteczkowa $\overline{M}$, średni stopień polimeryzacji $\overline{n}$.

Wykazano już, że z monomerów dwufunkcyjnych otrzymuje się polimery o budowie liniowej. W przypadku użycia przynajmniej jednego monomeru trójfunkcyjnego powstaje polimer, w którym trzecia grupa funkcyjna monomeru spowoduje wytworzenie aktywnych rozgałęzień w rosnącym łańcuchu. Rozgałęzienia takie będą powodowały łączenie się poszczególnych łańcuchów wiązaniami poprzecznymi [wzór (1.9)] w układy usieciowane. Usieciowanie to przebiegnie we wszystkich płaszczyznach, co spowoduje powstanie p o l i m e r u p r z e s t r z e n n i e u s i e c i o w a n e g o:





Tak więc z monomerów więcej niż dwufunkcyjnych powstają polimery usieciowane.

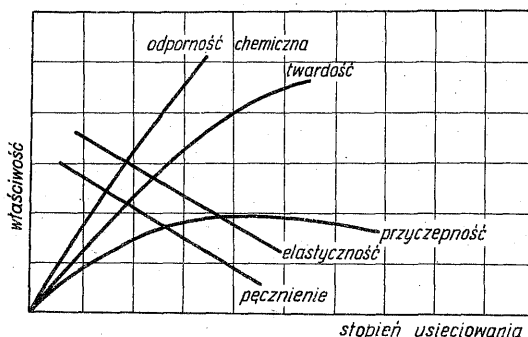
Usieciowany polimer różni się właściwościami od liniowego. Jest on nierozpuszczalny i nietopliwy oraz znacznie mniej elastyczny, bardziej wytrzymały mechanicznie i odporniejszy na działanie czynników agresywnych. Wyroby z takich polimerów są nieodwracalne, podczas gdy z polimerów liniowych są odwracalne. Wynika to z możliwości wielokrotnego rozpuszczania lub topienia polimerów liniowych. Polimery, które nie mają grup funkcyjnych zdolnych do sieciowania, a są topliwe, nazywa się t e r m o p l a s t a m i. Zaletą termoplastów jest łatwość ich formowania. Natomiast formowanie polimerów reaktywnych powinno być przeprowadzone z dostateczną ostrożnością, aby uniknąć przedwczesnego ich usieciowania. Usieciowane bowiem polimery nie mogą już być formowane łatwymi i ekonomicznymi metodami, najwyżej przez obróbkę wiórową. Najwygodniejszym układem jest polimer termoplastyczny, który dopiero po uformowaniu ulega usieciowaniu. Zasadę tę realizuje się kilkoma sposobami.

A. Przez ostrożną polimeryzację wielofunkcyjnych monomerów, w warunkach zapewniających powstanie początkowo układów liniowych z niewykorzystanymi jeszcze grupami funkcyjnymi:



(1.10)

Układ taki poddaje się formowaniu do np. wypraski, laminatu czy powłoki, po czym (często już w trakcie formowania) zmienia się warunki procesu, np. temperaturę, do wartości, w których następuje uruchomienie pozostałych grup funkcyjnych łańcuchów. Prowadzi to do usieciowania tworzywa. Stopień usieciowania takich polimerów może być regulowany przez zastąpienie części monomeru trójfunkcyjnego dwufunkcyjnym lub niepełne usieciowanie polimeru. Ma to istotne znaczenie, gdyż ze wzrostem stopnia usieciowania część właściwości tworzywa pogarsza się, część natomiast polepsza (rys. 1.4).



Rys. 1.4. Zmiany właściwości polimerów w zależności od ich stopnia usieciowania

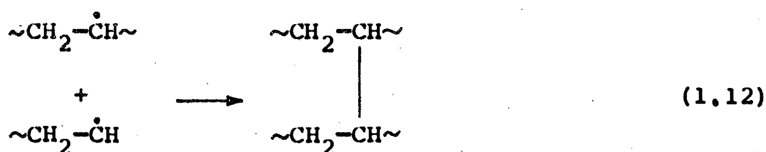
B. Przez wprowadzenie do termoplastycznego polimeru nowych grup funkcyjnych, ale dopiero w czasie jego formowania. Można to zrealizować kilkoma sposobami.

1. Przez dokonanie wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania polimeru lub oderwanie z jego łańcuchów określonej liczby atomów. Przypadek taki może zaistnieć np. w wyniku działania na polimer

promieniowania energetycznego, np. γ . Powstają wtedy w polimerze nowe grupy funkcyjne, które od razu reagują, prowadząc do usieciowania tworzywa:

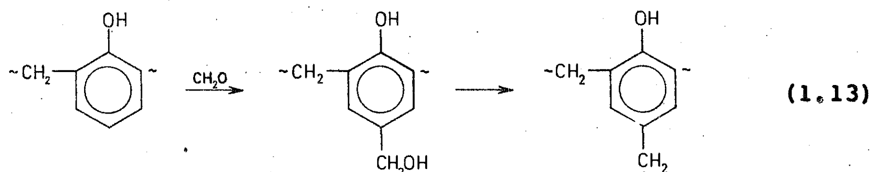


(1.11)



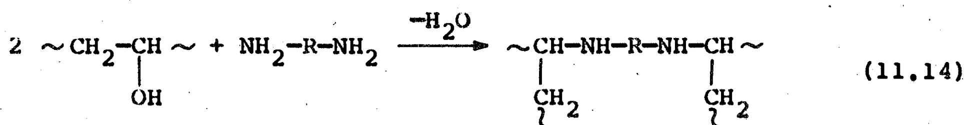
(1.12)

2. Przez wprowadzenie do polimeru nowych grup funkcyjnych w wyniku rozkładu, w warunkach formowania, specjalnych związków. Wydzielają one w czasie przetwarzania produkty wbudowujące się do polimeru w postaci grup funkcyjnych. Przykładem takiego rozwiązania może być dodatek do nowolaku sześciometylenoczteroaminy, z której wydzielony formaldehyd wbudowuje się do polimeru w postaci grup hydroksymetylenowych:



(1.13)

3. Przez dodanie do polimeru związków co najmniej dwufunkcyjnych, zdolnych do reagowania z łańcuchami. Wówczas w warunkach formowania przebiegnie proces usieciowania polimeru:

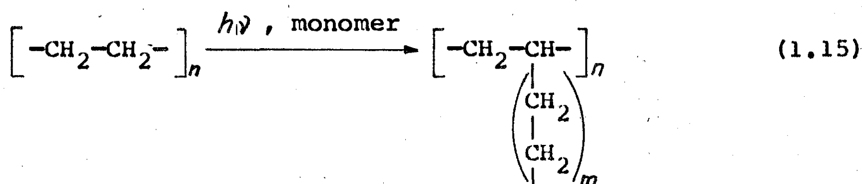


(11.14)

Związki takie nazywane są *u t w a r d z a c z a m i*, ponieważ pod ich działaniem polimer usieciowuje się (utwardza się). Stopień usieciowania takich układów reguluje się przez odpowiednie odwzorowanie czynnika sieciującego.

Możliwe jest jeszcze inne reagowanie monomeru. Monomer może się również przyłączyć jedną z grup funkcyjnych do gotowego już łań-

cucha polimeru, a następnie reagować z dalszymi cząsteczkami monomeru, wytwarzając boczne rozgałęzienia polimeru. Proces taki nazywa się szczepieniem polimeru:


(1.15)

Jest to ostatnio popularny sposób modyfikacji polimeru. W zależności bowiem od warunków reakcji i typu składników można na danym polimerze zaszczepić ,,swój'' monomer lub ,,obcy''. Możliwe jest również usieciowanie polimeru.

Jak wynika z powyższych rozważań, polimery powstają z wielofunkcyjnych monomerów w wyniku reagowania ich grup funkcyjnych. Od sposobu reagowania tych grup zależy ogólny mechanizm polimeryzacji, a mianowicie:

a) polimeryzacja addycyjna lub stopniowa,

b) polikondensacja, czyli polimeryzacja polikondensacyjna.

Polimeryzacja addycyjna ma miejsce w przypadku reagowania monomerów bez wydzielania produktów ubocznych:


(1.16)

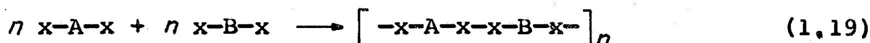
a polikondensacja – z wydzielaniem:


(1.17)

Natomiast polimeryzacja stopniowa przebiega wprawdzie bez wydzielania produktów ubocznych, ale z migracją niektórych atomów poszczególnych monomerów, przez co różni się od polimeryzacji mechanizmem i kinetyką:


(1.18)

Rozróżnia się także proces kopolimeryzacji, w którym reagują dwa różne monomery o jednakowych grupach funkcyjnych:



$$n\ x{-}A{-}x + n\ x{-}B{-}x \longrightarrow \left[-x{-}A{-}x{-}x{-}B{-}x- \right]_n \qquad (1,19)$$

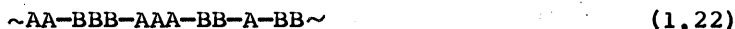
Kopolimery można również otrzymać z większej liczby monomerów, np. z trzech, tzw. terpolimery. Rozróżnia się kopolimery statystyczne [wzór (1.20)] i blokowe; regularne [wzór (1.21)] i nieregularne wzór (1.22) :



$$\sim ABABAB \sim \qquad (1.20)$$



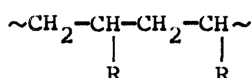
$$\sim AAA{-}BBB{-}AAA{-}BBB \sim \qquad (1.21)$$



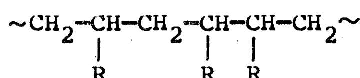
$$\sim AA{-}BBB{-}AAA{-}BB{-}A{-}BB \sim \qquad (1.22)$$

W kopolimerach statystycznych jednakowe monomery ułożone są na przemian. W kopolimerach blokowych występuje przemienność całych bloków, tj. kilku monomerów jednego typu z brakiem monomerów drugiego typu. Przy regularnej częstotliwości występowania poszczególnych bloków w łańcuchu polimeru otrzymuje się r e g u l a r n e k o p o l i m e r y b l o k o w e.

Regularność budowy polimeru zależy nie tylko od regularności występowania reszt monomerów, zależy też od sposobu wbudowania się tych reszt w łańcuch. Sposób ten z kolei może wynikać z regularnego [wzór (1.23)] lub nieregularnego [wzór (1.24)] połączenia się monomerów pod względem końców i początków monomeru, zwanych popularnie ,,ogonem'' i ,,głową'':



(1.23)



(1.24)

W końcu regularność polimerów może wynikać z regularnego ułożenia podstawników łańcucha w przestrzeni – takie polimery nazywa się s t e r e o r e g u l a r n y m i.

Polimery o regularnej budowie mają ostatnio duże znaczenie techniczne, dzięki swym cennym specyficznym właściwościom.

1.3. WAŻNIEJSZE ASPEKTY KLASYFIKACJI POLIMERÓW

Z przedstawionego materiału wynika, że typy polireakcji zależą głównie od typów grup funkcyjnych, występujących w monomerach. Obra-

Tabela 1.1

Przykłady powstawania polimerów w zależności od sposobu reagowania grup funkcyjnych monomerów

Wiązanie następuje w wyniku reakcji grup funkcyjnych		Schemat reakcji	Typ reakcji	Typ powstałego polimeru
Jednowartościowych	jednakowych	$\sim CH_2{-}OH + HO{-}CH_2\sim \xrightarrow[-H_2O]{} \sim CH_2{-}O{-}CH_2\sim$	polikondensacja dwumetylolofenolu	żywice fenolowe
			polikondensacja glikolu metylenowego	poliformaldehyd (polioksymetylen)
		$\sim CH_2{-}Cl + Cl{-}CH_2\sim \xrightarrow[-NaCl]{+Na} \sim CH_2{-}CH_2\sim$	polireakcja Würtza-Fittiga	poliwęglowodór
	różnych	$\sim CH_2{-}OH + HO{-}CO\sim \xrightarrow[-H_2O]{} \sim CH_2{-}O{-}C(=O)\sim$	poliestryfikacja polioli z wielokarboksylowymi kwasami lub poliestryfikacja oksykwasów	poliestry
		$\sim NH_2 + HOCO\sim \xrightarrow[-H_2O]{} \sim NH{-}C(=O)\sim$	powstawanie poliamidów z wieloamin i kwasów wielokarboksylowych lub z aminokwasów	poliamidy
		$\sim NCO + HO{-}CH_2\sim \longrightarrow \sim NH{-}C(=O){-}O{-}CH_2\sim$	tworzenie się poliuretanów z wieloizocyjanianów i wielooli	poliuretany
		$\sim NH(R) + Cl{-}CH_2\sim \xrightarrow[-HCl]{} \sim N(R){-}CH_2\sim$	reakcja wieloamin z wielochlorkami	poliaminy
		$\sim CH{-}CH_2$ (epoksyd, mostek O) $+ HO{-}CO\sim \longrightarrow \sim CH(OH){-}CH_2{-}O{-}C(=O)\sim$	reakcje związków wieloepoksydowych z wielokwasami	poliestry
		$\sim CH{=}CH_2 + HS\sim \longrightarrow \sim CH_2{-}CH_2{-}S\sim$	reakcje monomerów dwuwinylowych z wielomerkaptanami	polisiarczki
Dwuwartościowych		$CH(R){=}CH_2 \longrightarrow \sim CH(R){-}CH_2\sim$	polimeryzacja	polimery winylowe
		$CH_2{-}CH_2$ (mostek O) $\longrightarrow \sim CH_2{-}CH_2{-}O\sim$	polimeryzacja tlenku etylenu	polioksyetylen
		$R{-}CH{-}C{=}O$, NH, O, C=O (pierścień) $\xrightarrow[-CO]{} \sim NH{-}CH(R){-}C(=O)\sim$	polimeryzacja bezwodników Lejchsa	polipeptydy

zuje to tabela 1.1, w której przedstawiono podstawowe sposoby reagowania grup funkcyjnych. Jak widać, już sam sposób reagowania grupy funkcyjnej monomeru przesądza o właściwościach powstającego polimeru. Nie mniej ważny jest wpływ składu i budowy reszty monomeru, związanej z grupami funkcyjnymi. Wpływa ona zarówno na reaktywność grup funkcyjnych, jak i na właściwości powstałego polimeru. Uwzględniając to kryterium, stosuje się też klasyfikację polimerów według budowy łańcuchów. Przedstawia to tabela 1.2.

T a b e l a 1.2

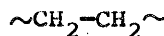
Klasyfikacja polimerów według budowy łańcucha

<u>1. Polimery karbołańcuchowe</u>

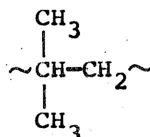
1.1. Poliwęglowodory alifatyczne

a) nasycone, np.

polietylen (polimetylen)

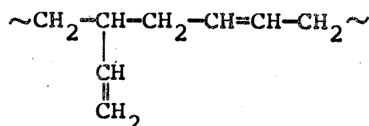


poliizobutylen



b) nienasycone, np.

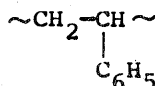
polibutadien



1.2. Poliwęglowodory aromatyczne

a) w łańcuchu bocznym, np.

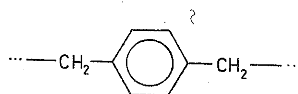
polistyren



b) w łańcuchu głównym

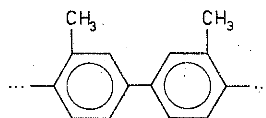
- za pośrednictwem grup alifatycznych, np.

  poli-*p*-ksyliten



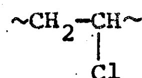
- bezpośrednio, np.

  polimetylofenylen

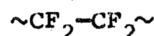


1.3. Polimeryczne fluorowcopochodne, np.

polichlorek winylu

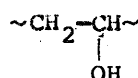


policzterofluoroetylen

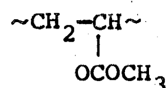


1.4. Polimeryczne alkohole i ich pochodne, np.

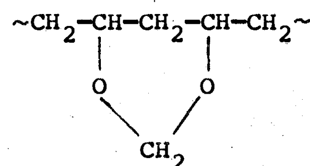
polialkohol winylowy



polioctan winylu

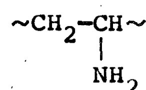


poliacetal

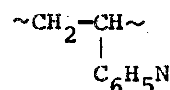


1.5. Polimery zawierające azot, np.

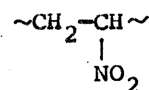
poliwinyloaminy



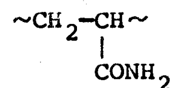
poliwinylopirydyna



polinitroetylen

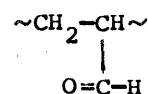


poliakryloamid

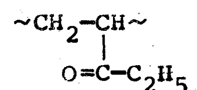


1.6. Polimeryczne aldehydy, ketony, kwasy, np.

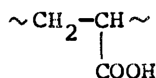
poliakroleina



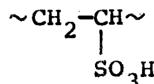
poliwinyloetyloketon



kwas poliakrylowy



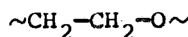
1.7. Polimeryczne sulfokwasy, np.
poliwinylosulfokwas



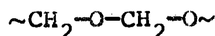
2. Polimery heterołańcuchowe

2.1. Z atomami tlenu:

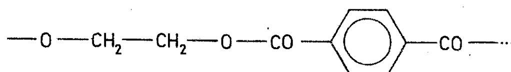
a) polimery, np.
polioksyetylen



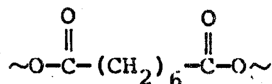
b) poliacetale, np.
polioksymetylen



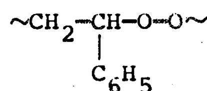
c) poliestry, np.
politereftalan etylenu



d) polibezwodniki kwasowe, np.
bezwodnik poliadypinowy



e) polimeryczne nadtlenki, np.
polinadtlenek styrenu

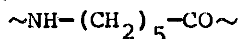


2.2. Z atomami azotu:

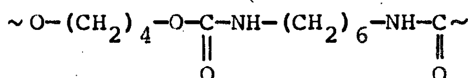
a) poliiminy, np.
polietylenoimina



b) poliamidy, np.
poli-ω-kaproimid



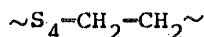
c) poliuretany



cd. tab. 1.2

2.3. Z atomami siarki:

a) polisulfidy, np. politetratioetylen

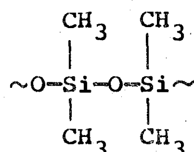


b) polisulfony, np. polibutadienosulfon



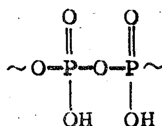
2.4. Z atomami krzemu, np.

polimetylosiloksan



2.5. Z atomami fosforu, np.

kwas polifosforowy



2.6. Z innymi heteroatomami, w tym z mieszanymi

1.4. PODSUMOWANIE

Na wielką popularność polimerów złożyło się kilka zasadniczych przyczyn. Są to bardzo charakterystyczne właściwości fizykomechaniczne, stwarzające stosunkowo łatwe możliwości przechodzenia od cech sprzyjających przetwarzaniu do cech użytkowych. Są nimi również możliwości wyboru, jakie stwarza użytkownikowi nowoczesna chemia i technologia polimerów i tworzyw sztucznych. (Pod pojęciem tworzywa sztucznego rozumie się mieszaninę polimeru z innymi składnikami, przetworzoną w wybraną formę użytkową). Przez dobór zestawu monomerów, sposobu ich polimeryzacji i przetwarzania można uzyskać grupy produktów o różnorodnych właściwościach. I wreszcie coraz poważniejszym motywem stosowania polimerów stają się względy ekonomiczne. Już obecnie, dzięki udoskonalonym metodom syntezy i przetwórstwa, wiele nowoczesnych tworzyw sztucznych staje się pod względem ceny coraz bardziej konkurencyj-

nymi w stosunku do klasycznych tworzyw konstrukcyjnych. Jest to jeszcze bardziej jaskrawie widoczne, kiedy porównaniom podda się ceny nie jednostek masowych tworzyw, lecz objętościowych. Takie ujęcie jest bardziej adekwatne do zapotrzebowania na materiały konstrukcyjne, gdyż ich wytrzymałość i przestrzenne wymiary decydują o tym bardziej niż ich masa. Z tabeli 1.3 jest widoczne, że ceny jednostek objętości kształtują się nawet na korzyść polimerów.

T a b e l a 1.3

Ceny jednostek objętości tworzyw sztucznych i konwencjonalnych (wg aktualnych notowań rynku USA)

Nazwa tworzywa	Cena jednostki objętości
Polietylen	1,00
Polichlorek winylu	1,90
Polipropylen	2,20
Żeliwo	2,40
Terpolimer ABS	3,50
Poliamid	9,30
Poliacetal winylowy	11,20
Cynk metaliczny	12,80
Stal nierdzewna	48,00
Miedź metaliczna	51,20

Tak korzystny układ właściwości i cen stwarza, iż światowa produkcja związków wielkocząsteczkowych rozwija się w niespotykanym tempie: z 30 mln ton w 1970 r. do 90 mln ton w 1980 r. Wiele krajów rozwija intensywnie tę dziedzinę, tak że coroczny wzrost produkcji polimerów jest kilkakrotnie większy od innych grup wyrobów przemysłowych i dochodzi w niektórych krajach nawet do 40%.

Część pierwsza

PODSTAWY POLIMERYZACJI

2. POLIMERYZACJA RODNIKOWA

2.1. PORÓWNANIE Z INNYMI RODZAJAMI POLIMERYZACJI

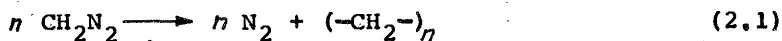
Związki wielkocząsteczkowe występują w przyrodzie jako naturalne lub mogą być syntezowane.

Polimeryzacja jest procesem łączenia się małocząsteczkowych związków, zwanych m o n o m e r a m i, w związki wielkocząsteczkowe. Mogą także polimeryzować związki o średnich masach cząsteczkowych, tzw. o l i g o m e r y.

Związki wielkocząsteczkowe mające w cząsteczce wielokrotnie powtarzalne jednostki, zwane m e r a m i, nazywane są również p o l i m e r a m i.

W zależności od sposobu polimeryzowania monomerów rozróżnia się proces polimeryzacji addycyjnej i kondensacyjnej.

Istotnym wyróżnikiem polimeryzacji addycyjnej jest jednakowość składu chemicznego monomeru i polimeru, co nie występuje w polimeryzacji kondensacyjnej. Wynika to z faktu, że w polimeryzacji kondensacyjnej wydziela się produkt uboczny, a w polimeryzacji addycyjnej nie wydziela się produkt uboczny. Nie jest to jednak wyróżnik wystarczający, ponieważ znane są przypadki odwrotnego przebiegu tych procesów. Takim przykładem jest polimeryzacja azometanu:

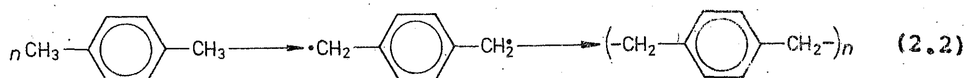


$$n\ CH_2N_2 \longrightarrow n\ N_2 + (-CH_2-)_n \qquad (2.1)$$

zaliczana do polimeryzacji addycyjnej pomimo wydzielania się produk-

tu ubocznego (azotu). Powstały polimer nazywany jest polimetylenem nie tylko z powodu użycia monomeru metanowego, ale przede wszystkim ze względu na wysoką czystość budowy łańcucha (patrz również polimeryzacja etylenu).

Z drugiej strony polimeryzacja *p*– ksylenu.



(2.2)

jest zaliczana do procesów polimeryzacji kondensacyjnej, pomimo niewydzielania się produktu ubocznego w głównym etapie procesu.

Kolejnym więc wyróżnikiem polimeryzacji poliaddycyjnej i polikondensacyjnej jest mechanizm reagowania cząsteczek. W polimeryzacji addycyjnej występuje typowy mechanizm łańcuchowy, składający się z wielokrotnie powtarzalnych cykli inicjowania, wzrostu i zakończenia łańcucha, z jednoczesnym uczestnictwem w jednym cyklu ograniczonej tylko ilości monomeru. Natomiast w polikondensacji, dzięki wystarczającej aktywności grup funkcyjnych bez potrzeby ich uaktywnienia, monomery rozpoczynają reagowanie jednocześnie. Pociąga to za sobą statystyczny rozkład udziałów określonych monomerów w danej chwili. Ponieważ aktywne formy centrów reagujących w polikondensacji są z kolei bardziej trwałe niż addycyjnych, przeto wzrost łańcuchów polikondensacyjnych odbywa się stopniowo, a poliaddycyjnych – szybko. W konsekwencji tych mechanizmów średnia masa cząsteczkowa polimeru addycyjnego nie zależy od stopnia konwersji całej ilości monomeru, a polikondensacyjnego – zależy.

W świetle przytoczonych opisów obydwa rozważane procesy są już bardziej rozróżnialne. Jednakże nie należy spodziewać się znalezienia i w tym przypadku ostrych granic pomiędzy procesami polimeryzacji addycyjnej i kondensacyjnej. Znane są bowiem także procesy polikondensacji, np. w reakcjach na granicy faz, gdzie reakcja ma charakter wybiórczego wzrostu łańcuchów, w danym momencie uprzywilejowanych. Znane są również procesy polimeryzacji addycyjnej, jak chociażby anionowy wzrost tzw. ,,żywych'' polimerów, w których masa cząsteczkowa rośnie wraz ze stopniem konwersji monomeru.

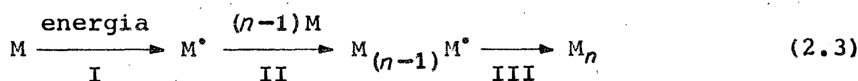
Jak widać z tab. 2.1, zakwalifikowanie danego procesu do polimeryzacji addycyjnej lub kondensacyjnej wymaga uwzględnienia całego zespołu kryteriów, z których główne to wydzielanie produktów ubocznych oraz mechanizm wzrostu elementarnych łańcuchów.

T a b e l a 2.1

Porównanie polimeryzacji i polikondensacji

Polimeryzacja	Polikondensacja
1. Monomer zawiera grupy funkcyjne wymagające zaktywowania, np. wiązanie podwójne, nietrwałe cykle	1. Monomer zawiera grupy funkcyjne zdolne do bezpośredniej polireakcji
2. Konieczna inicjacja	2. Niekonieczna inicjacja
3. Nie ma produktów ubocznych	3. Są produkty uboczne
4. Stopień przereagowania jest charakteryzowany przez stopień konwersji	4. Stopień przereagowania wg wielkości $\bar{M}$
5. Mechanizm kolejnego reagowania monomerów – aktywnych centrów	5. Mechanizm jednoczesnego reagowania monomerów
6. Polimer i monomer mają ten sam skład chemiczny	6. Polimer ma inny skład chemiczny niż monomer
7. Proces zazwyczaj nieodwracalny	7. Proces zazwyczaj odwracalny
8. Wysoka czystość monomerów	8. Czystość pod względem funkcjonalności monomerów

Typowe monomery zdolne do polimeryzacji addycyjnej wymagają uprzedniej aktywacji:

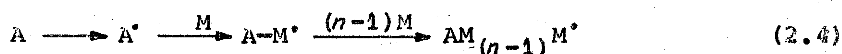


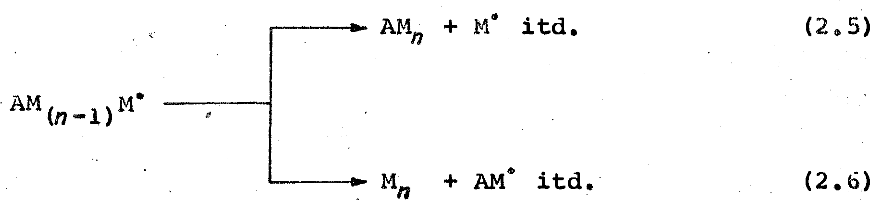
$$M \xrightarrow[\text{I}]{\text{energia}} M^{\bullet} \xrightarrow[\text{II}]{(n-1)M} M_{(n-1)}M^{\bullet} \xrightarrow[\text{III}]{} M_n \qquad (2.3)$$

Wytworzenie jednej, elementarnej makrocząsteczki przebiega przez trzy zasadnicze stadia [wzór (2.3)]:

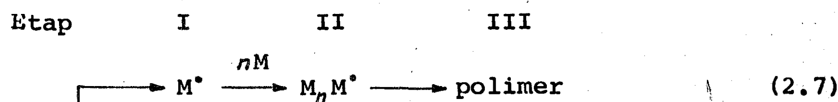
I – inicjowania,
II – wzrostu łańcucha (propagacji),
III – zakończenia.

Liczba takich elementarnych ciągów przebiegających równolegle zależy od liczby jednocześnie efektywnie uaktywnionych centrów aktywnych polimeryzacji. Centra te mogą powstawać w wyniku wniesienia aktywności bezpośrednio do monomeru [wzór (2.3)] lub za pośrednictwem inicjatorów i katalizatorów [wzór (2.4)]. Wnoszone aktywności z kolei mogą pochodzić wprost ze źródła aktywacji bądź też mogą być przeniesione z zakończonego łańcucha materialnego, przy czym znowu bezpośrednio na monomer [wzór (2.5)] lub za pośrednictwem odtwarzanego katalizatora [wzór (2.6)]:





W zależności od typu aktywności wniesionej do monomeru – rodnikowej, jonowej lub rodnikojonowej – według której nastąpi wzrost łańcucha, rozróżnia się procesy polimeryzacji addycyjnej rodnikowej [wzór (2.7)] oraz jonowej: kationowej [wzór (2.8)] i anionowej [wzór (2.9)]:



$$M \rightarrow M^{+} \xrightarrow{nM} M_nM^{+} \rightarrow \text{polimer} \qquad (2.8)$$

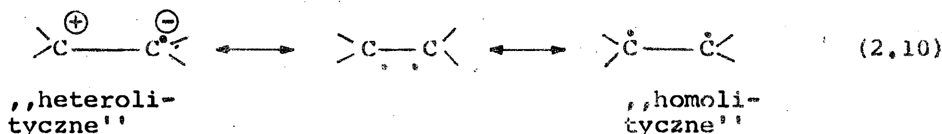
$$\rightarrow M^{-} \xrightarrow{nM} M_nM^{-} \rightarrow \text{polimer} \qquad (2.9)$$

Dla przebiegu polimeryzacji jonowej istotne są dwa etapy: I i II. W stadium I ujawnia się przede wszystkim podatność monomeru do reakcji w ogóle, a także specyficzna skłonność do reagowania z danym typem czynnika inicjującego. Podstawowa możliwość przebiegu polimeryzacji jest uwarunkowana wyłącznie względami termodynamicznymi takiej reakcji. Jest to zależne zarówno od korelacji energii wiązań przemieniających się i powstających, jak i stopnia przestrzen-

nych trudności w upakowaniu poszczególnych członów w łańcuchu polimeru. W sumarycznym bilansie reakcji polimeryzacji zmiany stopnia sprzężenia mają swój określony udział. Jednakże elektronowa struktura monomeru odgrywa pierwszoplanową rolę głównie w kształtowaniu podatności monomeru na reagowanie z danym typem środka inicjującego, określa więc podatność monomeru do inicjowania rodnikowego lub określonego jonowego.

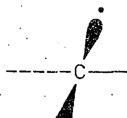
Nie przesądza to jeszcze o zdolności monomeru do udziału w dalszych etapach procesu polimeryzacji. Dalsze bowiem losy powstałych cząstek aktywnych zależą od wpływu dezaktywującego podstawników, ewentualnych delokalizacji centrum aktywnego w niekorzystne położenia i zwykłych czynników geometrycznych. Zawady przestrzenne, konkurencje reakcji ubocznych mogą sprowadzić proces reagowania aktywnej cząsteczki w stronę produktów małocząsteczkowych, albo i w ogóle go zahamować. Również niekorzystny wpływ mogą mieć składniki środowiska, w którym polimeryzacja przebiega. Mogą to być zanieczyszczające lub celowo dodawane związki mające cechy wybiórczego reagowania z centrami aktywnymi, powodując ich całkowitą dezaktywację lub obniżając aktywność. Pierwsze z nich to tzw. inhibitory polimeryzacji. Dodawane są celowo do monomerów, przez co zabezpieczają przed niezamierzonym ich uaktywnieniem i spolimeryzowaniem, np. w czasie magazynowania i transportu. Inhibitory te powinny być usunięte przed użyciem monomeru do polimeryzacji, np. przez destylację, sorpcję czy wymywanie. Nieusunięte inhibitory zużywają inicjator. Przy dostatecznie małych ich domieszkach powodują one wystąpienie okresu indukcyjnego polimeryzacji.

Addacyjna polimeryzacja rodnikowa przebiega na rodnikowych centrach aktywnych. Najczęściej ulegają takiej inicjacji monomery zawierające wiązanie wielokrotne między atomami węgla, a mające tendencje do homolitycznych przekształceń:



Przekształcenie to jest możliwe po dostarczeniu określonej dawki energii cieplnej, promienistej, mechanicznej czy chemicznej. Elektrony π, znajdujące się w przestrzennie uprzywilejowanym orbitalu w stosunku do pozostałych elektronów, są o kilkadziesiąt procent

ruchliwsze od elektronów σ. Umożliwia to przeprowadzenie układu elektronów π w niesparowane. Układ taki ma konfigurację płaskiej piramidy:

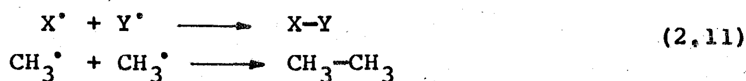


i charakteryzuje się potencjalnie dużą i specyficzną reaktywnością.

2.2. REAKTYWNOŚĆ WOLNYCH RODNIKÓW

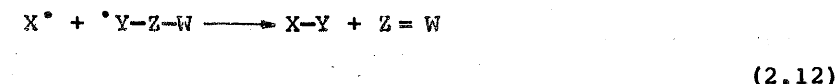
Wolne rodniki w określonych warunkach wewnętrznych i zewnętrznych charakteryzują się szeregiem specyficznych reakcji i przemian:

1) rekombinacja:



$$X^{\bullet} + Y^{\bullet} \longrightarrow X{-}Y$$
$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \qquad (2.11)$$

2) dysproporcjonowanie:



$$X^{\bullet} + {}^{\bullet}Y{-}Z{-}W \longrightarrow X{-}Y + Z{=}W$$

(2.12)



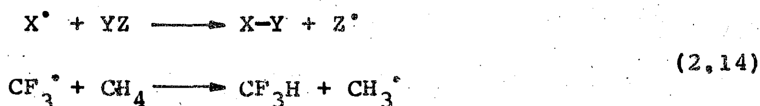
$$CH_3^{\bullet} + CH_3CH_2^{\bullet} \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH_2$$

3) fragmentacja:



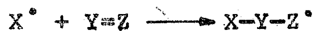
$$YZ^{\bullet} \longrightarrow Y^{\bullet} + Z$$
$$CH_3CO^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + CO \qquad (2.13)$$

4) przeniesienie:



$$X^{\bullet} + YZ \longrightarrow X{-}Y + Z^{\bullet}$$
$$CF_3^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CF_3H + CH_3^{\bullet} \qquad (2.14)$$

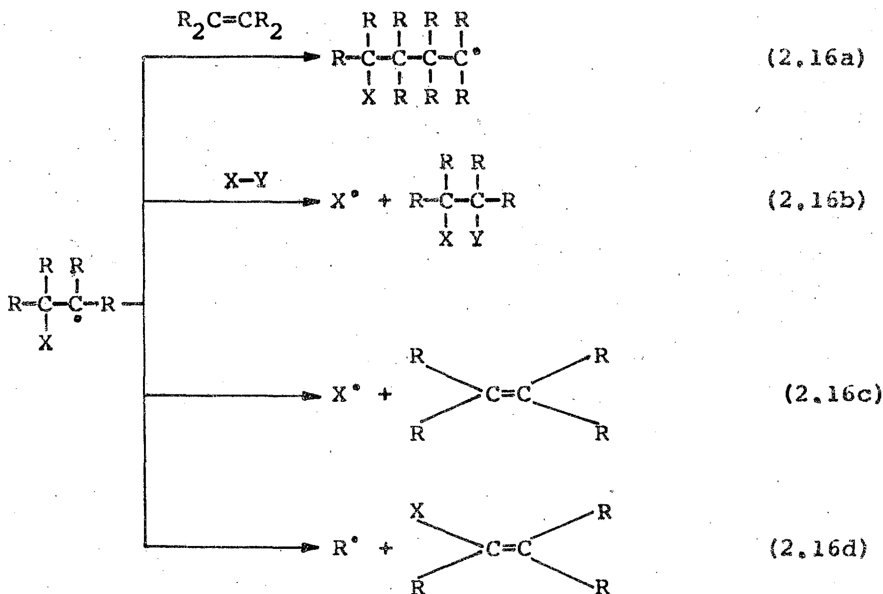
5) addycja:





(2.15)

Reakcje (2.15) należą w chemii polimerów do najważniejszych, gdyż są wykorzystywane do wniesienia aktywności na cząsteczkę monomeru, czyli inicjowania polimeryzacji. W analogiczny sposób może nastąpić przyłączenie do centrum aktywnego kolejnych cząsteczek monomeru, co spełni wówczas akt wzrostu łańcucha:



Jednakże, jak widać ze schematu (2.16), sam fakt przyłączenia się rodnika do związku nienasyconego (monomeru) nie przesądza jeszcze dalszych losów nowego układu aktywnego. Nie każda bowiem przemiana kończy się zgodnie z zamierzeniami makrosyntezy przez przyłączenie dalszej cząsteczki monomeru [wzór (2.16a)]. Możliwe są bowiem reakcje prowadzące do dezaktywacji aktywności bądź drogą wymiany [wzór (2.16b)], bądź też odszczepienia rodników inicjatora [wzór (2.16c)] lub fragmentu monomeru [wzór (2.16d)] z odtworzeniem wiązania podwójnego. Widać stąd, jak bardzo proces dalszego reagowania zaktywowanych cząsteczek monomeru w określonym kierunku jest skomplikowany, jak wiele alternatywnych możliwości nakłada się na wybraną drogę. A nie są to wszystkie niebezpieczeństwa zagrażające aktywnej, rosnącej makrocząsteczce.

W reakcjach (2.11) i (2.12) przedstawione są schematy procesów o dużych konsekwencjach dla rosnącej makrocząsteczki. Są to bowiem reakcje zakańczające zarówno łańcuch materialny jak i kinetyczny.

W pierwszej z nich, reakcji rekombinacji (2.11), następuje wysoce egzotermiczne sparowanie dwóch rodników (E_a od małych do zerowych wartości). Jednakże jeśli w odpowiednim czasie do następnego zderzenia zrekombinowana cząsteczka nie pozbędzie się nadmiaru energii, spowoduje to powrotną jej dysocjację. W normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, cząsteczki uczestniczą w 10^8–10^9 zderzeń w ciągu 1 sekundy. Natomiast częstotliwość drgań prostej dwuatomowej cząsteczki jest rzędu 10^{13} s^{-1}. Jak widać, trudno jest zdążyć cząsteczce z takim zadaniem i tym samym homogeniczna reakcja rekombinacji jest sumarycznie procesem relatywnie powolnym, tak że większość procesów rekombinacji atomów przebiega na ściankach naczynia. W miarę zwiększania się masy cząsteczkowej rodnika czas jego życia ulega znacznemu wzrostowi. Już poczynając od prostych alkilowych rodników powyżej metylowego, rekombinują one z szybkościami o rząd, a w rozgałęzionych nawet o 3 rzędy mniejszymi niż oczekiwane. Makrorodniki mogą mieć jeszcze dłuższy czas życia. Dalszym elementem komplikującym jest ewentualna obecność rozpuszczalnika w układzie. Wtedy, ze względu na tzw. efekt klatkowy, dochodzi problem dyfuzji rodników przez klatkę rozpuszczalnika. Z tego powodu szybkość rekombinacji jest kontrolowana szybkością dyfuzji, co jeszcze bardziej obniża pozorną szybkość rekombinacji.

W konkluzji można stwierdzić, że reakcje rekombinacji:
- wygaszają łańcuchy kinetyczne i materialne,
- przyczyniają się do skokowego podwojenia masy cząsteczek,
- umożliwiają krzyżowe łączenie się różnych rodników.

Konkurencyjną reakcję dwucząsteczkową stanowią procesy dysproporcjonowania [wzór (2.12)], polegające na przeniesieniu z jednego rodnika do drugiego atomu wodoru, po uprzednim wytworzeniu kompleksu aktywnego. W konsekwencji powstają dwie cząsteczki nieaktywne, z których jedna ma odtworzone wiązanie podwójne. Z tych względów dla oceny procesów rodnikowych istotny jest udział w nich poszczególnych typów zakończenia łańcucha. Do charakterystyki tego używa się współczynnika Δ, określającego względną szybkość tych procesów (tab. 2.2):

$$\Delta = \frac{k_d}{k_r} \qquad (2.17)$$

Tabela 2.2

Stosunek szybkości dysproporcjonowania i rekombinacji (Δ) rodników alkilowych w temp. 298 K

Rodnik		Δ
I	II	
CH_3	C_2H_5	0,36
CH_3	$n-C_3H_7$	0,058
CH_3	$(CH_3)_2CH$	0,163
C_2H_5	C_2H_5	0,135
C_2H_5	$n-C_3H_7$	0,065
C_2H_5	$(CH_3)_2CH$	0,180
$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	0,158
$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	0,687
$t-C_4H_9$	$t-C_4H_9$	2,30

gdzie k_d i k_r – stałe szybkości dysproporcjonowania i rekombinacji.

Kolejnym typem reakcji wolnych rodników jest fragmentacja [równ. (2.13)], szczególnie istotna w pierwszych etapach polimeryzacji addycyjnej, tj. generacji aktywności oraz inicjowania.

Przedstawiony w reakcji (2.14) model procesu przeniesienia ma szczególnie istotne znaczenie dla dalszych etapów polimeryzacji. Istotą tego procesu jest przeniesienie aktywności rodnikowej na inną cząsteczkę. W konsekwencji następuje wtedy reakcja podobna do dysproporcjonowania, prowadząca do powstania zdezaktywowanej cząsteczki wyjściowej oraz aktywnej cząsteczki nowej. Jednakże aktywność ta może być tylko formalna, gdy powstały rodnik jest w warunkach tego procesu mniej lub bardziej inertny, lub inna, gdy nowy rodnik jest reaktywny i stanowi zapoczątkowanie nowego łańcucha materialnego za pomocą „starego'' łańcucha kinetycznego.

Obydwa przypadki mają ogromne znaczenie dla wszelkich procesów rodnikowych oraz polimeryzacji rodnikowej. Na tej zasadzie opierają się takie procesy, jak:

- przedłużenie trwania procesu,
- inhibicja,
- regulowanie szybkości,
- regulowanie masy cząsteczkowej.

Na tych kryteriach winien się opierać dobór inicjatorów, katalizatora, rozpuszczalników i innych dodatków.

Proces poprzedza stadium kompleksu aktywnego, w którym dochodzą do głosu takie czynniki, jak typ poszczególnych reagentów oraz znaczne nieraz efekty polarne.

Z przedstawionego przeglądu ważniejszych reakcji rodników jest widoczne duże zróżnicowanie poszczególnych odmian. Jest to proces szczególnie czuły na wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia oraz zmiany licznych parametrów. Sterowanie tym procesem jest bardzo trudne. Jednakże korzyści, jakie można osiągnąć z planowego przereagowania wielofunkcyjnych związków rodnikowych, uzasadniają te trudności. Z tego też względu procesy polimeryzacji rodnikowej znalazły duże zastosowanie w syntezie polimerów.

2.3. PRZEBIEG POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Proces addycyjnej polimeryzacji rodnikowej składa się z następujących okresów:

1) indukcyjnego,
2) zasadniczej polimeryzacji,
3) zatrzymania się polimeryzacji.

W początkowym okresie następuje generacja pierwszych rodnikowych centrów aktywnych. W przypadku wystąpienia w mieszaninie reakcyjnej nawet małych ilości inhibitorów, powstałe centra aktywne wiążą się z nimi zamiast z cząsteczkami monomeru. Tym samym, do czasu całkowitego związania inhibitorów z mieszaniny, zasadnicza polimeryzacja monomeru nie następuje. Dopiero wtedy rozpoczyna się uaktywnianie cząsteczki monomeru, pod warunkiem jednak pozostania w mieszaninie odpowiedniej ilości niezużytych centrów aktywnych bądź związków zdolnych do ich generacji.

W przypadku zaistnienia takiej sytuacji proces wchodzi w drugi okres reagowania, tj. zasadniczej polimeryzacji monomeru. Polega on na tym, że w proporcji do efektywnej liczby centrów generacji rodników następuje zapoczątkowanie odpowiedniej liczby łańcuchów

kinetycznych i materialnych. Liczba ta zależy zarówno od efektywności generacji rodników pod wpływem inicjowania, jak i stopnia ich wykorzystania w procesie inicjowania. Stopień generacji rodników jest zależny z kolei od szybkości ich wytwarzania czy to na drodze fizycznej wprost z monomeru, czy też rozkładu inicjatora rodnikotwórczego. Tym samym w etapie polimeryzacji będzie przebiegać równolegle do siebie określona liczba cykli: inicjowania monomeru, wzrostu łańcucha i jego zrywania. Będzie więc w szybkim tempie wytwarzać się odpowiednia ilość polimeru. Pozostała natomiast ilość monomeru nie bierze w ogóle udziału w reakcji, aż do czasu efektywnego zetknięcia się z centrum aktywnym polimeryzacji. Do tego czasu ta część monomeru stanowi fazę rozpraszającą dla rosnących i zakończonych łańcuchów polimeru. Liczba jednocześnie rosnących łańcuchów jest stosunkowo bardzo mała, tak że do całkowitego wyczerpania monomeru konieczne jest powtórzenie się ogromnej liczby cykli polimeryzacji.

Odnawianie łańcuchów kinetycznych odbywa się częściowo z reakcji efektywnego przeniesienia z zakończonego łańcucha materialnego, a częściowo z dopływu nowogenerowanych centrów aktywnych. Tak więc w określonych wycinkach czasowych tego etapu, sumaryczna ilość monomeru może być podzielona na trzy grupy, w zależności od aktualnego udziału w procesie:

1) część aktualnie polimeryzująca w czasie 10^{-8} do kilku sekund (np. 0,01%),

2) odpowiednia do czasu i warunków ilość spolimeryzowana w postaci polimeru,

3) część nie reagująca i nie przereagowana.

Jak z tego widać, masa cząsteczkowa polimeru, powstałego w warunkach polimeryzacji rodnikowej, nie zależy od stopnia konwersji monomeru. Innym zagadnieniem jest oczywiście fakt, że w miarę osiągania większych stopni konwersji następuje radykalna zmiana warunków przebiegu elementarnych aktów polimeryzacji. Znacznie wzrasta stężenie polimeru, maleje zaś monomeru, rośnie skokowo lepkość. Jest to powodem radykalnych zmian w przebiegu, a nawet mechanizmie tych procesów. Rzutuje to zarówno na czystość strukturalną jak i na wielkość i rozrzut masy cząsteczkowej aktualnie tworzącego się produktu.

W ostatecznym efekcie, wskutek zwiększania się utrudnień, następuje zatrzymanie się procesu tworzenia dalszych cząsteczek polime-

ru. Tym samym zakańcza się drugi etap procesu. Dzieje się to w granicach 75–95% konwersji monomeru i nawet często w obecności pewnej ilości jeszcze nie wygaszonych makrorodników.

W trzecim etapie, zatrzymania polimeryzacji, konieczne jest więc oddzielenie gotowego polimeru co najmniej od reszty nie przereagowanego monomeru i ewentualnie innych składników mieszaniny poreakcyjnej.

2.3.1. Reaktywność rodników w polimeryzacji rodnikowej

Nieodzownym warunkiem polimeryzacji rodnikowej danego monomeru jest jego zdolność do wytwarzania aktywnego centrum rodnikowego. Centrum to może być wytworzone odpowiednio silnym polem energetycznym, katalizatorami, inicjatorami. W pierwszym przypadku tak zaaktywowaną może być teoretycznie nieomal każda cząsteczka. Jednakże praktyczne zastosowanie znalazły monomery zawierające elektrony π między atomami węgla. Pod działaniem katalizatorów koordynujących może nastąpić częściowa delokalizacja elektronów π monomeru i zmniejszenie oddziaływań orbitalnych, co powoduje rodnikową polimeryzację koordynacyjną.

Głównym jednak procesem wykorzystywanym do inicjowania rodnikowej polimeryzacji addycyjnej jest przyłączenie do monomeru innych rodników. Pochodzą one z inicjatora. Nie każdy jednak związek mający wielokrotne wiązanie i nie w każdych warunkach jest zdolny do polimeryzacji. Zdolność tę warunkują głównie dwa nierozdzielne czynniki: termodynamiczny i kinetyczny.

Względy termodynamiczne warunkują samorzutność reakcji polimeryzacji, co jest podyktowane zmniejszeniem się energii swobodnej układu polimeryzacji. Reaktywność monomeru będzie tym większa, im bardziej będzie maleć energia swobodna układu polimeryzacji:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (2.18)$$

gdzie: ΔF – zmiana energii swobodnej układu, ΔH – zmiana entalpii, wyrażana wartością ciepła reakcji z odwrotnym znakiem, ΔS – zmiana entropii układu.

Warunek ten jest spełniony w układach o dostatecznie dużych bezwzględnych wartościach entalpii i dostatecznie dużym przyroście entropii. Jednakże w wyniku związania monomeru w łańcuch następuje

utrata pewnych stopni swobody układu, co prowadzi do zmniejszenia się entropii. Wobec tego spełnienie termodynamicznego warunku przebiegu polimeryzacji monomeru może nastąpić jedynie w przypadkach skompensowania ubytków entropii, energią wydzieloną w czasie reakcji. W temperaturze polimeryzacji 298 K wielkość członu entropowego waha się w granicach od +31,4 do+42,8 kJ/mol. A więc warunkiem spełnienia postulatu $\Delta F < 0$ musi być $\Delta H <$ (-31,4)-(-41,8) kJ/mol. Inaczej mówiąc, polimeryzacja jest termodynamicznie możliwa, gdy ciepło procesu jest większe od 31,4-42,8 kJ/mol. Jest to termodynamiczne kryterium przydatności monomeru do procesu polimeryzacji. Teoretyczne wyliczenie energii wiązań w typowych monomerach winylowych wykazuje, że wartość ΔH = 94,2 kJ/mol, co świadczy o ich przydatności do reakcji polimeryzacji. W praktyce jednak, wskutek wpływu podstawników przy nienasyconych atomach węgla, nie uzyskuje się maksymalnej wartości ciepła polimeryzacji. Wartość ta wynosi dla typowych monomerów od 89,178 kJ/mol dla octanu winylu do 37,681 kJ/mol dla metylostyrenu.

Taka strata energii monomeru, powodująca zmniejszenie ciepła polimeryzacji, wypływa z dwóch podstawowych przyczyn:

1) sprzężenia elektronów π z podstawnikami monomeru; wobec tego do zaangażowania elektronów π w czasie polimeryzacji w wiązania σ konieczne jest zużycie dodatkowej ilości energii,

2) naprężeń spowodowanych czynnikami przestrzennymi.

Pierwszy z tych czynników ma mniejsze znaczenie, gdyż energia aktywacji oderwania sprzężonego elektronu π nie przekracza wartości 20-29 kJ/mol. Natomiast czynniki sferyczne powodują często tak duże straty energii, że ciepło reakcji jest zużywane głównie na pokonywanie barier przestrzennych i resztkowa energia staje się niewystarczająca do skompensowania efektu entropowego. Jeszcze wyraźniej przejawia się wpływ tych czynników na reaktywność monomeru przy ocenie ich na podstawie pomiarów kinetycznych. W tych bowiem obliczeniach odgrywa rolę nie tylko czynnik energii aktywacji, ale i parametr A z równania Arrheniusa. Czynnik ten zależy zarówno od parametru przestrzennego, jak i ogólnej liczby zderzeń reagujących cząsteczek.

W tabeli 2.3 przedstawiono reaktywności monomerów winylowych w zależności od liczby, wielkości oraz położenia podstawników w monomerze. W tabeli 2.4 przedstawiono reaktywność butadienu w zależ-

ności od położenia i liczby podstawników fenylowych. Z tabel widać, że tylko fluor należy do podstawników nie uniemożliwiających polimeryzacji monomeru nawet przy dowolnej liczbie przyłączonych atomów. Jest to spowodowane stosunkowo małymi rozmiarami jądra fluoru. Większe podstawniki, jak np. fenylowy, mogą występować w monomerze jedynie pojedynczo, w przeciwnym razie utrudniają lub uniemożliwiają polimeryzację.

T a b e l a 2.3

Wpływ podstawników w etylenie na podatność monomeru do polimeryzacji

Podstawnik	Promień podstawnika, pm	Skłonność do polimeryzacji monomeru przy położeniu podstawnika w etylenie				
		jeden	dwa		trzy	cztery
			1,1	1,2		
H	30					+
F	64	+	+	+	+	+
Cl	99	+	+	-	-	-
CH_3	110	+	+	-	-	-
Br	114	+	+	-	-	-
I	133	+	+	-	-	-
C_6H_5	230	+	-	-	-	-

Oznaczenia: + polimeryzuje, - nie polimeryzuje do związku wielkocząsteczkowego.

Efekt ekranowania wiązania podwójnego przez podstawniki najbardziej jaskrawo odbija się na polimeryzacji rodnikowej, lecz znacznie mniej na polimeryzacji jonowej. Stąd znane są monomery, jak np. α-metylostyren, które polimeryzują najlepiej jonowo. Jest to spowodowane tym, że przy zwiększeniu odległości siła oddziaływania między rodnikiem monomeru a monomerem daleko bardziej maleje niż przy oddziaływaniu między jonem monomeru a monomerem.

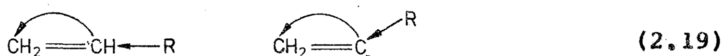
Podstawniki znajdujące się w monomerze oddziałują na jego cząsteczkę nie tylko przez ekranowanie. W zależności od swej natury podstawniki te mogą polaryzować i sprzęgać elektrony π wiązania podwójnego monomeru. Podstawniki przyciągające elektrony, ta-

T a b e l a 2.4

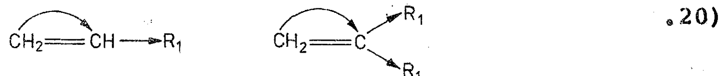
Wpływ położenia oraz liczby podstawników fenylowych na reaktywność butadienu

Monomer polimeryzujący	Monomer niepolimeryzujący
$CH_2=C(C_6H_5)-CH=CH_2$	$CH(C_6H_5)=CH-C(C_6H_5)=CH_2$
$CH_2=C(C_6H_5)-C(C_6H_5)=CH_2$	$CH(C_6H_5)=CH-CH=CH(C_6H_5)$
	$CH(C_6H_5)=C(C_6H_5)-C(C_6H_5)=CH(C_6H_5)$
	$C_6H_5-C(C_6H_5)=CH-CH=C(C_6H_5)-C_6H_5$

kie jak np. grupy alkilowe [wzory (2.19)], lub odpychające elektrony, jak np. halogeny, grupy karboksylowe [wzory (2.20)], powodują zwiększenie lub zmniejszenie gęstości elektronowej przy atomie węgla związanym z podstawnikiem. Elektrony π wiązania podwójnego ulegają wówczas przesunięciu:



(2.19)



.20)

Tak spolaryzowane układy łatwo reagują z rodnikami, które jako elektrofilowe będą najchętniej przyłączać się do miejsc monomeru o zwiększonej gęstości elektronowej. Również w przypadku obecności katalizatorów jonowych w środowisku reakcji, odpowiednio spolaryzowane wiązania π monomerów będą łatwiej ulegały heterolitycznemu przesunięciu elektronów i monomery takie będą zainicjowywać polimeryzację jonową (kationową lub anionową). Na szybkość polimeryzacji ma więc wpływ moment dipolowy monomeru. Szybkość ta wzrasta ze wzros-

tem momentu dipolowego. Na przykład chloropren o momencie dipolowym 4,74 10^{-30} C m polimeryzuje o wiele szybciej od butadienu, który ma moment dipolowy μ = 0 (tab. 2.5). Jasne jest więc, że niesymetrycznie podstawione monomery będą najaktywniejsze. W przypadku symetrycznego podstawienia monomeru jednakowymi podstawnikami w położeniu *trans* następuje wzajemna kompensacja efektów polaryzacji o przeciwnych kierunkach:



$$R \longrightarrow CH = CH \longleftarrow R, \quad R \longleftarrow CH = CH \longrightarrow R \qquad (2.21)$$

W takich układach nie występują ,,nadwyżki'' gęstości elektronowej i skłonność monomeru do polimeryzacji maleje, nawet do zera.

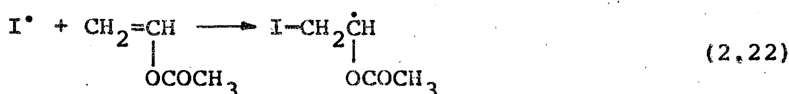
T a b e l a 2.5

Momenty dipolowe niektórych monomerów

Nazwa	Wzór	Moment dipolowy $\mu \cdot 10^{30}$, C · m
Etylen	$CH_2=CH_2$	0,0
Propylen	$CH_3-CH=CH_2$	1,17
n-Buten-1	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	1,00
n-Buten-2	$CH_3-CH=CH-CH_3$	0,0
i-Buten-1	$(CH_3)_2-C=CH_2$	1,63
Styren	$C_6H_5-CH=CH_2$	1,23
Chlorek winylu	$CH_2=CHCl$	4,80
Akrylonitryl	$CH_2=CHCN$	12,94
Butadien	$CH_2=CH-CH=CH_2$	0,0
Izopren	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	1,27
Chloropren	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$	4,74
Formaldehyd	CH_2O.	7,57

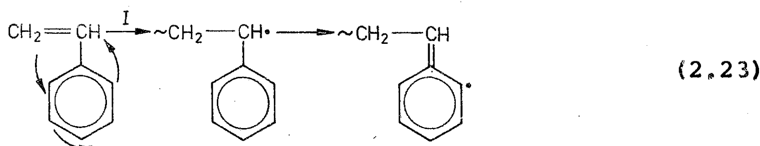
Bardzo ważne znaczenie dla przebiegu polimeryzacji ma możliwość występowania sprzężenia między elektronami monomeru a niektórymi podstawnikami, np. fenylowym. Powoduje to przesunięcie chmur elektronów π wiązania podwójnego monomeru w kierunku jego podstawnika $CH_2{=}CH{-}R$. Następuje wówczas zmniejszenie wzajemnego nakrywania chmur elektronów π w kierunku wiązania podwójnego, co prowadzi do obniżenia energii polaryzacji tego wiązania i zwiększa jego reaktywność. Po wytworzeniu jednak w takim monomerze niesparowanego elektronu, sytuacja ulega skomplikowaniu. Otóż wskutek tego samego efektu sprzężenia następuje przesunięcie niesparowanego elektronu w kierunku elektronów π podstawnika. Powoduje to swego rodzaju „wysycenie" tego elektronu, a w konsekwencji obniżenie reaktywności takiego rodnika.

Tego rodzaju oddziaływania na gęstość elektronową mogą mieć dalekosiężne skutki, od dużego uaktywnienia, jak np. w przypadku octanu winylu:



(2.22)

do dezaktywacji, związanej nawet z delokalizacją centrum aktywnego, jak to widać na przykładach styrenu [równ. (2.23)], chlorku winylu [równ. (2.24)] czy akrylonitrylu [równ. (2.25)]:



(2.23)



(2.24)



(2.25)

W świetle przedstawionych zależności nadal nie jest łatwym problemem ilościowa charakterystyka reaktywności danego monomeru. Były wprawdzie czynione próby oparcia jej na tzw. ,,termochemicznym efekcie sprzężenia''. Charakteryzuje go różnica w ciepłach uwodornienia określonego rodnika niepodstawionego i podstawionego. Na tej podstawie ułożono monomery w szereg aktywności:

etylen < propylen < metakrylan metylu < styren < butadien

Przykłady dotyczące metakrylanów podano w tab. 2.6 i 2.7. Jednakże nie we wszysktich przypadkach zasady te są sprawdzalne, ponieważ reaktywność monomerów może zmieniać się w zależności od warunków, nawet diametralnie.

T a b e l a 2.6

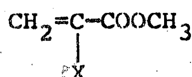
Względna reaktywność rodników styrenu i akrylonitrylu w reakcji z różnymi substratami

Substrat	Stosunek stałych szybkości PS : PAN
$FeCl_3$	100
$CH_2=CH-CN$	2
$CH_2=CH-Cl$	0,05
$CH_2=CH-C_6H_5$	0,002
$N(C_2H_5)_3$	0,0002

Ilustratywnym tego przykładem są wartości względnej reaktywności styrenu i akrylonitrylu przedstawione w tab. 2.6. Widać z niej, jak radykalnie zmienia się reaktywność obu monomerów przy zmianie warunków polimeryzacji. Na przykład w obecności $FeCl_3$ rodnik styrenowy jest 100-krotnie bardziej reaktywny od akrylonitrylowego, natomiast w obecności aminy rodnik akrylonitrylowy jest 5000-krotnie bardziej reaktywny. Z powodu dużego zróżnicowania skomplikowanego układu parametrów, przewidywanie reaktywności danego monomeru nie należy do zadań łatwych, również na drodze teoretycznych obliczeń kwantowomechanicznych. Toteż takie bezpośrednie dane dostępne są w literaturze dla zaledwie paru monomerów.

Tabela 2,7

Zdolność do polimeryzacji akrylanów metylu



X	Zdolność do polimeryzacji
H, CH_3	polimeryzuje rodnikowo w temp. 340 K i jonowo w temp. 195 K do danych mas cząsteczkowych
C_2H_5, $n-C_3H_7$, C_6H_5	tworzy wielkocząsteczkowy polimer w temp. 195 K, nie tworzy polimeru w temp. 340 K
$C_6H_4CH_2$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $t-C_4H_9$	tworzy tylko małocząsteczkowy polimer lub oligomer
$i-C_3H_7$, $sec-C_4H_9$, cykloheksylo	nie tworzy polimeru

Dużo szybsze i prostsze są określenia porównawcze, w stosunku do danego monomeru przyjętego za wzorzec. Taki właśnie schemat, tzw. $Q-e$ Alfreya-Price'a, stanowi podstawę do wspomnianych obliczeń porównawczych. Układ ten obejmuje reaktywność monomeru zarówno w procesie homo- jak i kopolimeryzacji, rodnikowej bądź jonowej. Określa to równanie:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j) \quad (2.26)$$

gdzie: k_{ij} – stała szybkości polimeryzacji, P_i oraz Q_j określa „niepolarną część" reaktywności rodnika i monomeru, e – „polarną część" rodnika i monomeru z założeniem, iż są one dla obydwu form jednakowe. Za wzorzec odniesienia przyjęto styren, przyjmując dlań $e = -0,8$ i $Q = 1,0$.

Takie porównawcze badania umożliwiają obliczenie reaktywności rodnikowych układów z uwzględnieniem ich polarności oraz stopnia sprzężenia z podstawnikami. Jest to jednak związane z pewnymi uproszczeniami, jakie należało wprowadzić. Jednakże ze względu na porównawczy charakter obliczeń, są one wygodne do stosowania i dostatecznie dobrze sprawdzalne w praktyce, zwłaszcza że równania te operują ciepłem reakcji, nie zaś energią aktywacji.

Przedstawione w tab. 2.8 przykłady ilustrują wyraźnie związki pomiędzy typem sprzężenia a wartością Q.

Tabela 2.8

Przykłady wartości parametru Q w zależności od układu

Występujące sprzężenie		Przykład monomeru	Q
Nie ma		etylen	0,02
Słabe supersprzężenie		propylen izobutylen	0,002 0,03
Nieciągły łańcuch		eter winylowometylowy	0,03
		octan winylu	0,02
Duże grupy winylowe z grupą:	winylową	butadien izopren 2,3-dwumetylobutadien	2,4 3,3 5,9
	karboksylową	metakrylan metylu	0,74
	nitrylową	akrylonitryl	0,60
	fenylową	styren	1,0
Bardzo duże dla dwupodstawnikowych		cyjanostyren	9,6
		cyjanometakrylan metylu	12,6
		cyjanek winilidenu	20,1

Parametr e jest związany z polarnością nie całej cząsteczki monomeru, ale grupy winylowej. Monomery z wyraźnie ujemnymi wartościami parametru e mają tendencje do polimeryzacji kationowej, a z dodatnimi - anionowej. Pośrednie wartości predestynują polimeryzację rodnikową ($1,7 > e > -1,0$). Jest to związane z występowaniem na atomie węgla grupy winylowej w położeniu β odpowiedniego znaku (+ lub -), co można obserwować np. na drodze analizy NMR. Wartość ta nie koreluje z pełnym momentem dipolowym cząsteczki, ale z projekcją μ_x na kierunek wiązania podwójnego. Podobne rozważania mogą być pomocne w ocenie centrów aktywnych w różnych stadiach polimeryzacji, od monomeru po kończący się żywy łańcuch.

2.3.2. Mechanizm rodnikowej polimeryzacji addycyjnej

W typowych monomerach aktywujący wpływ podstawników nie wystarcza do wytworzenia dostatecznie aktywnego centrum aktywnego. Wobec tego konieczne jest do rozpoczęcia polimeryzacji monomeru jego zaktywowanie. Stanowi to I etap łańcuchowego procesu polimeryzacji. W etapie tym następuje wytworzenie aktywnego rodnika inicjującego $R^{\bullet}$. Może on powstać w wyniku rozkładu specjalnego inicjatora [równ. (2.27)] lub katalizatora, bądź przez specjalną przemianę monomeru. Następnie, po ewentualnym „zniszczeniu" domieszek inhibitorów, reszta rodników inicjuje monomer [równ. (2.28)]. Jest to już zasadniczy akt wytworzenia aktywnego centrum polimeryzacji. Stanowi on związek reszty inicjatora z monomerem. Zespół ten, w sprzyjających warunkach, reaguje z kolejnymi cząsteczkami monomeru. Powstały układ makrorodników kieruje się ogólnymi prawami charakteryzującymi reaktywność wolnych rodników (patrz p. 2.2). Poliaddycja monomeru będzie oczywiście występować przy zapewnieniu sprzyjających warunków.

Rodnikowa polimeryzacja addycyjna składa się z trzech etapów: inicjowania, wzrostu i zerwania łańcucha (I oznacza cząsteczkę inicjatora, $R^{\bullet}$ – rodniki powstałe z inicjatora, M – cząsteczkę monomeru, $M_1^{\bullet}$ – rodnik monomeru, $M_{x,y}^{\bullet}$ – rodnik oligomeru, M_n – polimer, SH – rozpuszczalnik).

I. Inicjowanie:



$$I \xrightleftharpoons{k_0} 2R \tag{2.27}$$



$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} RM_1^{\bullet} \tag{2.28}$$

II. Wzrost łańcucha:



$$R\text{-}M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_w} R\text{-}M_2^{\bullet} \tag{2.29}$$



$$R\text{-}M_2^{\bullet} + (x-2)M \xrightarrow{k_w} R\text{-}M_x^{\bullet} \tag{2.30}$$

III. Zerwanie łańcucha przez:

a) rekombinację z rodnikiem wielkocząsteczkowym



$$M_x^{\bullet} + M_y^{\bullet} \xrightarrow{k_{z,r}} M_{(x+y)} \tag{2.31}$$

b) rekombinację z rodnikiem małocząsteczkowym (inicjatorem)



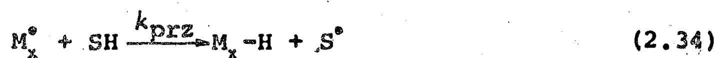
$$M_x^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{z,r}} M_x R \tag{2.32}$$

c) dysproporcjonowanie



d) przeniesienie na:

1) rozpuszczalnik



2) monomer







Z przedstawionego schematu przebiegu polimeryzacji nie są widoczne różnice w reaktywności rodników mało- i wielkocząsteczkowych. Rodniki wielkocząsteczkowe, podobnie jak małocząsteczkowe, ulegają procesom addycji do wiązań podwójnych, rekombinacji czy dysproporcjonowania. Rządzą się przy tym takimi samymi prawami. Dopiero przy głębszym rozpatrzeniu mechanizmów ukazują się wyraźne różnice w reaktywności obu typów. Wprawdzie wielu autorów uważa reaktywność rodników za niezależną od długości rodnika, jednakże poglądy te są coraz częściej podważane. Badania eksperymentalne i obliczenia mechaniki kwantowej wykazują, że względna reaktywność alkilowych wolnych rodników zmniejsza się ze wzrostem długości łańcucha, a także i rzędowości atomu węgla. Szczególnie duży wpływ wywierają podstawniki ściągające elektron π z centrum aktywnego. Stąd też właściwym kryterium oceny reaktywności centrum rodnikowego jest stopień lokalizacji niesparowanego elektronu, wyrażany gęstością spinową ρ_{spin} centrum. Zmniejszanie się gęstości spinowej ze wzrostem łańcucha rodników jest potwierdzeniem zmniejszania się ich aktywności (tab. 2.9). Z tabeli widać, że rodnik nienasycony ($CH_2{=}CHCH_2$) ma niższą aktywność od nasyconego. Stąd też jasnym jest, że wytwarzanie takiego centrum w wyniku przeniesienia aktywności rodnikowej na monomer prowadzi nie tylko do różnic w budowie początku łańcucha, ale i w kinetyce.

Istotną rolę odgrywają też czynniki konformacyjne. Z zasady budowa planarna rodników jest trwalsza niż piramidalna, jednakże znaczny wpływ wywiera typ podstawnika w centrum aktywnym. Przejście rodnika typu $^{\bullet}CR_1R_2R_3$ z konformacji płaskiej do piramidalnej jest związane ze zmianą hybrydyzacji orbitali łączących podstawniki z atomem

węgla, z sp^2 do sp^3. Pociąga to za sobą negatywne skutki w postaci zmniejszenia udziału orbitali 2*s* oraz ich zniekształcenia. Asyme-

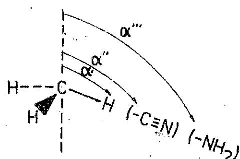
Tabela 2.9

Zmiany gęstości spinowej rodników alkilowych w zależności od ich budowy

Rodnik	ϱ_{spin}
CH_3	1,0
C_2H_5	0,92
n-C_3H_7	0,67
CH_2=$CHCH_2$	0,56

tryczne orbitale natomiast gorzej przesłaniają się z orbitalami podstawników, co osłabia wiązania. Jednakże gdy hybrydyzacja orbitali prostopadła do płaszczyzny planarnego rodnika zmienia się ze stanu *p* do stanu sp^3, charakterystycznego dla konformacji piramidalnych, wówczas uzyskuje się niższe stany energetyczne, które są korzystniejsze.

Efekty te zależą od gęstości elektronowej orbitalu leżącego w osi cząsteczki, np. rodnik $CH_3^{\bullet}$ jest płaski, gdyż jeden elektron nie wystarcza, aby gęstość elektronowa sprzyjała stanowi konformacji piramidalnej. Natomiast zamiana jednego z atomów wodoru na inny podstawnik może zmienić ten stan, bowiem podstawniki, które są donorami elektronów π, ułatwią deformację rodnika w piramidę (tak jak odwrotne - utrudnią). Widać to na przykładzie struktur:



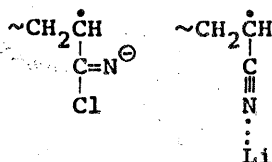
gdzie zastąpienie atomu wodoru w rodniku grupami cyjanową lub aminową powoduje zmianę kąta α' z 90° do 110° przy α'''. Tym samym energia przejścia z konformacji planarnej do piramidalnej zmienia się i wynosi odpowiednio: 41,87, 62,80 i 21,35 kJ/mol.

Ogólnie można stwierdzić, że trwała konformacja centrum rodnikowego nie zależy od podstawników przy atomie mającym największy udział niesparowanego elektronu. Rodniki typu $^{\bullet}CR_3$ są prawie zawsze planarne, a typu CHR_1=$\dot{C}R_2$ - prawie zawsze zgięte. Jednakże podstaw-

niki mogą wpływać na trwałość danej konformacji. Podstawniki, które są donorami elektronów π, ułatwiają deformację konformacji planarnych, a podstawniki będące akceptorami elektronów π - piramidalnych.

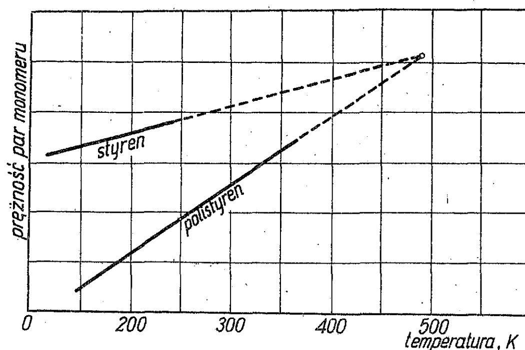
Jak już wspomniano, reaktywność rodników zależy od długości rodnika oraz od sprzężenia z sąsiadującą częścią cząsteczki. Istotnym więc jest wpływ członu przedostatniego w stosunku do centrum aktywnego makrorodnika. Wpływ ten jest liczący się przy dużych różnicach w polarności. Jest to szczególnie ważne w procesach kopolimeryzacji.

Na aktywność makrorodnika mogą też wpływać, i to w znaczny nieraz sposób, inne obce dodatki. Wśród nich poważną grupę stanowią sole, zwłaszcza litu i cynku. Działają one wiążąc centrum aktywne w kompleksy z kationem lub anionem soli. Na przykładzie makrorodnika akrylonitrylowego:



układy te są tak bardzo aktywne, że pomimo wręcz nieuchwytnych ich stężeń powodują duże zwiększenie szybkości reakcji. Wykorzystuje się to w kopolimeryzacji do otrzymywania ściśle przemiennych kopolimerów.

Tak więc w procesie wzrostu łańcucha poszczególne makrorodniki rozwijają się z szybkością zależną od przedstawionych uwarunkowań. Wzrost indywidualnych łańcuchów nie może być jednak nieograniczony. Przyczyną tego są względy natury termodynamicznej i kinetycznej.



Rys. 2.1. Zależność prężności par monomeru nad polistyrenem i styrenem od temperatury

Z przedstawionej na rys. 2.1 zależności widać, że przy określonej temperaturze krytycznej T_c następuje zrównanie się prężności par monomeru nad monomerem i polimerem, tj. szybkość polimeryzacji zrównuje się z szybkości depolimeryzacji:

$$K_{pol} = K_{depol} \tag{2.38}$$

Dla takiego przypadku $\Delta G = 0$ i temperaturę krytyczną można obliczyć z wzoru (tab. 2.10):

$$\Delta G = 0 = \Delta H_{pol} - T_c \Delta S_{pol}$$

$$T_c = \frac{\Delta H_{pol}}{\Delta S_{pol}} \tag{2.39}$$

W podobny sposób można też uwzględnić krytyczną długość łańcucha w danej temperaturze.

T a b e l a 2.10

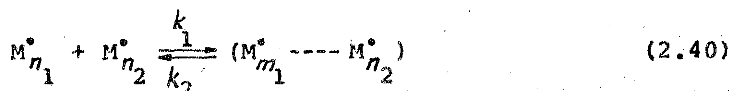
Entalpia polimeryzacji

Monomer	Temperatura reakcji, K	$-\Delta H$, kJ/mol
Etylen	298	92,9
Styren	291	66,9
Octan winylu	294	87,9
Izobutylen	292	54,4
Metakrylan metylu	292	54,4
Izopren	291	75,4

Ważnym czynnikiem utrudniającym nadmierny wzrost długości łańcucha (teoretycznie składającego się z wszystkich cząsteczek monomeru użytego do reakcji) jest stężenie inicjujących centrów aktywnych, a także konkurencyjny wpływ reakcji innych niż addycja kolejnej cząsteczki monomeru. Są to reakcje zarówno wygaszające (rekombinacji i dysproporcjonowania) jak i przenoszące łańcuch. Te ostatnie mogą obniżać efekt wielkości łańcucha podwójnie, gdyż otwierają jednocześnie nowy łańcuch materialny.

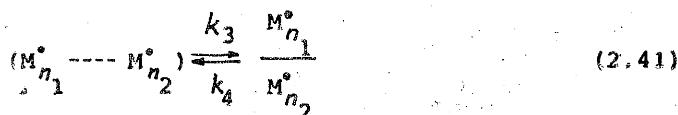
Ze względu na specyficznie dużą lepkość układów makrocząsteczkowych, występujące w nich procesy dyfuzyjne są bardzo powolne. W tych warunkach nawet szybkie reakcje dwucząsteczkowe są limitowane czynnikami fizycznymi. Efektywne zderzenie dwóch makrocząsteczek z aktywnym rodnikiem na końcu wymaga skomplikowanego procesu fizycznego. Odbywa się on w trzech zasadniczych stadiach:

1) postępowa dyfuzja - zbliżenie się



$$M^{\bullet}_{n_1} + M^{\bullet}_{n_2} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (M^{\bullet}_{m_1} \text{----} M^{\bullet}_{n_2}) \qquad (2.40)$$

2) segmentalne przegrupowanie w celu wzajemnego trafienia się aktywnymi końcami



$$(M^{\bullet}_{n_1} \text{----} M^{\bullet}_{n_2}) \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \frac{M^{\bullet}_{n_1}}{M^{\bullet}_{n_2}} \qquad (2.41)$$

3) rekombinacja (dysproporcjonowanie) poprzez kompleksy aktywne



$$\frac{M^{\bullet}_{n_1}}{M^{\bullet}_{n_2}} \xrightarrow{k_r} M_n \qquad (2.42)$$

Od kinetyki poszczególnych etapów zależy przebieg procesu zerwania łańcucha. W przypadku szczególnie powolnego ruchu postępowego:

$$k_3 \gg k_2 \quad \text{i} \quad v_z = k_1 [M^{\bullet}]^2 \qquad (2.43)$$

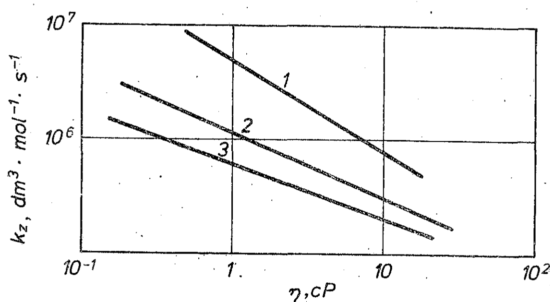
w przypadku wolnego ruchu segmentowego:

$$k_2 \gg k_3 \quad \text{i} \quad v_z = \frac{k_1 k_3 [M^{\bullet}]^2}{k_2} \qquad (2.44)$$

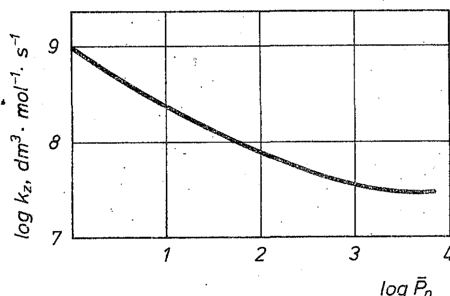
w przypadku zaś gdy dominuje rekombinacja:

$$k_r \gg k_4 \quad \text{i} \quad v_z = \frac{k_1 k_3 [M^{\bullet}]^2}{k_2 + k_3} \qquad (2.45)$$

Są to więc czynniki wpływające na częstotliwość zderzeń. W przypadku monomeru jako współpartnera, straty wynikłe ze zmniejszenia szybkości „zbliżania" reagentów są kompensowane „zyskiem" ze zmniejszenia szybkości „oddalania" tych reagentów, co wpływa na utrzymanie wartości prawdopodobieństwa efektywnego zderzenia. Stąd reakcje wzrostu łańcucha są w normalnych warunkach szybsze od procesów zrywania łańcucha. Stałe szybkości zrywania łańcucha w polimeryzacji wolnorodnikowej są rzędu 10^6–10^8 $dm^3/(mol \cdot s)$, co z dużym prawdopodobieństwem świadczy o decydującym wpływie czynnika dyfuzyjnego. Do podobnych wniosków prowadzą dane z wykresu przedstawionego na rys. 2.2. Ale są to dane dotyczące wynikowych, sumarycznych wpływów. W przypadku polioksyetylenu stwierdzono, że do masy cząsteczkowej 10^3 stała szybkości zrywania łańcucha k_z zależy od stopnia polimeryzacji (rys. 2.3). Są to jednak przykłady wyjątkowe, ze względu na szczególnie giętkie łańcuchy tego związku.



Rys. 2.2. Zależność między stałą szybkości zrywania łańcucha a lepkością w temp. 303 K (*1* - metakrylan metylu, *2* - metakrylan izobutylu, *3* - metakrylan 3,5,5-trójmetyloheksylu)



Rys. 2.3. Zależność stałej szybkości zrywania łańcucha polioksyetylenu od stopnia polimeryzacji

W innych przypadkach nie uzyskuje się tej zgodności. W grupie polimerów akrylowych długość reszty alkilowej mało wpływa na chemiczną aktywność rodnika, ale wpływa na stałe szybkości zrywania łańcucha. Wartość k_z dla estrów butylowych i nonylowych kwasu polimetakrylowego stanowi 0,2 i poniżej 0,1 wielkości dla estrów metylowych. Natomiast współczynniki dyfuzji są mniejsze tylko o 0,9 i 0,8. Świadczy to o tym, że rola dyfuzji w reaktywności tych związków nie jest ostatecznie wyjaśniona.

Z kolei wartości k_z α-metylopodstawionych łańcuchów akrylowych są 35-krotnie mniejsze niż akrylowych, gdzie nie występuje dodatkowa bariera dla segmentowych obrotów, pod wpływem grupy metylowej. Jednocześnie zaś współczynniki dyfuzji postępowej nie różnią się między sobą więcej niż 2-3-krotnie. Wszystkie łańcuchy polimerów winylowych o masie cząsteczkowej rzędu 10^5 mają D równe od $2 \cdot 10^{-7}$ do $3 \cdot 10^{-7}$, a wartości k_z różnią się nawet więcej niż 1000-krotnie.

Duże znaczenie dla przebiegu reakcji zrywania łańcucha ma giętkość i ruchliwość rosnących łańcuchów, wielkość segmentu aktywnego rosnącego łańcucha decyduje więc o szybkości jego migracji. Ponieważ dyfuzja jest zależna od szybkości migracji segmentowej, a ta z kolei jest hamowana przez całą makrocząsteczkę, taki model nazywany jest „modelem kuli i łańcucha".

Tabela 2.11

Wartość k_z w zależności od giętkości łańcucha dla polimerów giętkich i sztywnych

Grupa	Polimery	Częstotliwość przeorientowania dipolu w temp. 298 K, Hz	k_z w temp. 300 K, $dm^3/(mol \cdot s)$
Giętkie	$\sim CH(COOCH_3)-CH_2\sim$	$2 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^8$
	$\sim CH(OCOCH_3)-CH_2\sim$	$2 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^8$
	$\sim CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)\sim$	$3,9 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$
	$\sim CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)$ — $CH(CO)-C(CH_3)(CO)\sim$, CO–O–CO (pierścień bezwodnikowy)	$1,4 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^6$
Sztywne	$\sim CH_2-CH-Cl$	$2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$
	$\sim CH_2-CH-Br$	$3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^8$
	$-CH_2-CH-$ z pierścieniem benzenowym podstawionym Cl	$3 \cdot 10^7$	$7,7 \cdot 10^7$
	$-CH_2-CH-$ z grupą N-karbazolową	$9 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$

W tabeli 2.11 można już zauważyć pierwsze możliwości powiązania k_z z ruchliwością segmentową. Jest to szczególnie dobrze spraw-

dzalne w obecności dużych podstawników w głównym łańcuchu. Jednakże w przypadku większego oddalenia tych podstawników nie powoduje to zmian ruchliwości segmentowej, a wpływa dość znacznie na reaktywność chemiczną rodnika (tab. 2.12).

Tabela 2.12

Wpływ budowy estrów polimetakrylowych na stałą szybkość przeorientowania k_r

Reszta alkoholu w polimetakrylanie	Częstotliwość przeorientowania w temp. 398 K, Hz	k_r w temp. 303 K $dm^3/(mol \cdot s)$
Metylowego	$3,4 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$
Butylowego	$3,5 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^6$
3,5,5-Trójmetyloheksylowego	$3,0 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$

Tak więc na ostateczne ilościowe opisanie tych zależności trzeba jeszcze trochę poczekać (a raczej popracować). Tym niemniej już obecnie można z przedstawionych rozważań wyciągnąć praktyczne wnioski. Występuje np. zgodność co do wpływu temperatury na k_z i na E_a dielektrycznej relaksacji łańcuchów w roztworze, rosnącej ze zwiększeniem wielkości grup bocznych. Również dla takich łańcuchów znaleziono silny spadek k_z w niskich temperaturach. Można także programować wielkości k_z kopolimeru dobierając odpowiednie domieszki komonomeru o innej sztywności, co można obliczyć z wzoru:

$$k_{z(AB)} = X_A \, k_{z(AA)} + X_B \, k_{z(BB)} \qquad (2.46)$$

gdzie: X_A i X_B - molowe udziały monomeru A i B, $k_{z(AA)}$, $k_{z(BB)}$, $k_{z(AB)}$ - stałe zerwania łańcucha dla homopolimerów A i B oraz kopolimeru AB.

Tak więc wskutek przyłączenia się kolejnych cząsteczek monomeru do końca aktywnego centrum rodnikowego strata energii przejścia od wiązań π do σ maleje w miarę wzrostu sprzężenia. Jednakże od sprzężenia nie zależy już trwałość przedostatniego członu makrorodnika $\sim CRR'-CH_2CRR'$, gdyż oba jego atomy są zhybrydyzowane tetraedrycznie. Może on wpływać jednak na reaktywność ostatniego członu. Jest to reguła tzw. przedostatniego członu. Wpływ ten występuje przy dostatecznie dużych oddziaływaniach podstawników.

2.3.3. Kinetyka addycyjnej polimeryzacji rodnikowej

Jak wynika z poprzednich punktów, proces polimeryzacji rodnikowej jest wielokierunkowo złożony. Na przebieg polimeryzacji składają się trzy główne typy „podprocesów" inicjowania, wzrostu i zerwania łańcucha. Każdy z tych etapów składa się z mniejszych podetapów, a także z większej liczby reakcji równoległych, ubocznych, wtórnych. Świadome kierowanie tak skomplikowanym procesem wymaga uwzględnienia najdrobniejszych nawet szczegółów, które w znaczny sposób mogą odbić się na całym procesie. Toteż tylko drobiazgowe rozpatrzenie poszczególnych etapów jest jedyną drogą do zdobycia właściwych umiejętności w prowadzeniu polireakcji.

Na ogólną kinetykę procesu polimeryzacji składają się kinetyki cząstkowe poszczególnych etapów.

I. Szybkość reakcji inicjowania zależy od dwóch zasadniczych szybkości:

1) wydzielenia pierwotnego aktywnego centrum rodnikowego, co dla przypadku użycia inicjatora rodnikotwórczego o rozpadzie typu



$$\text{I-I} \longrightarrow 2\text{R}^{\bullet} \tag{2.47}$$

wynosi

$$v_0 = 2\frac{d[\text{I}]}{dt} = 2k_0[\text{I}] \tag{2.48}$$

[patrz też wzory (2.101)-(2.103)],

2) właściwego inicjowania pierwotnego

$$v_i = \frac{d[\text{M}^{\bullet}]}{dt} = k_i[\text{M}][\text{R}^{\bullet}] \tag{2.49}$$

II. Szybkość wzrostu łańcucha:

$$v_w = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_w[\text{M}^{\bullet}][\text{M}] \tag{2.50}$$

III. Szybkość zerwania łańcucha:

a) drogą rekombinacji lub dysproporcjonowania

$$v_z = \frac{d[\text{M}]}{dt} = k_z[\text{M}^{\bullet}]^2 \tag{2.51}$$

b) drogą przeniesienia

$$v_{prz} = k_{prz}[\text{M}][\text{X}] \tag{2.52}$$

gdzie: I - inicjator, M - monomer, $R^{\bullet}$ - monorodnik, $M^{\bullet}$ - makrorodnik, t - czas, X - agent przeniesienia, jak rozpuszczalnik S, monomer M itp., k - stałe szybkości z indeksem odpowiednim do typu reakcji.

Przy uwzględnieniu założeń, że:

1) występuje stan stacjonarny stężenia rodnika w mieszaninie reakcyjnej,

2) v nie zależy od wielkości cząsteczki,

3) prawdopodobieństwo, że każdy makrorodnik przereaguje z monomerem, jest równe 1,

można obliczyć, co następuje:

$$v_z = v_i \quad \text{dla} \quad [M^\bullet] = \text{const} \tag{2.53}$$

$$k_z\,[M^\bullet]^2 = k_i\,[I] \tag{2.54}$$

$$[M^\bullet] = \left(\frac{k_i}{k_2}[I]\right)^{1/2} \tag{2.55}$$

$$v_p = v_w = k_w\,[M][M^\bullet] \tag{2.56}$$

Wstawiając zaś wartość $[M^\bullet]$ z równ. (2.55) otrzymuje się:

$$v_p = \text{const}\cdot[I] \tag{2.57}$$

Jak widać z wzoru (2.56), w stadium stacjonarności polimeryzacji rodnikowej, sumaryczna szybkość procesu jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze stężenia inicjatora; w innych, mniej idealnych warunkach, zależność ta może mieć inne wartości wykładnika potęgowego. Stan stacjonarny trwa stosunkowo bardzo krótko, bo zaledwie kilka procent konwersji monomeru (patrz p. 2.3.4). Podobną zależność można wyprowadzić dla średniego stopnia polimeryzacji polimeru:

$$\bar{P} = \frac{v_w}{v_z} = \frac{v_w}{v_i} \tag{2.58}$$

dla stanu stacjonarnego $v_z = v_i$

$$v_w = v_p = k_w\left[\frac{k_i}{k_z}\right]^{1/2}[I]^{1/2}[M] \tag{2.59}$$

$$\bar{P} = \frac{v_w}{v_i} = \frac{k_w k_i^{1/2}\,[I]^{1/2}\,M}{k_z^{1/2}\,k_i[I]}$$

$[M]$ = const przy małych konwersjach, więc

$$\bar{P} = \frac{K}{[I]^{1/2}} \tag{2.60}$$

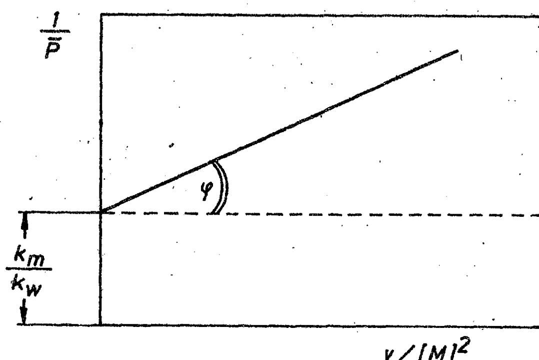
Funkcje te służą też do obliczania współczynników szybkości reakcji cząstkowych. Na przykład obliczenie stałej przeniesienia na monomer, k_m, jest następujące. Kierując się wyjściową zależnością:

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{k_2}{k_w^2} \cdot \frac{v_p}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_w} \qquad (2.61)$$

wyznacza się eksperymentalnie P_z, v_p i k_w, wykreśla się funkcję (rys. 2.4):

$$\frac{1}{\overline{P}} = f\left(\frac{v_p}{[M]^2}\right) \qquad (2.62)$$

a następnie oblicza się k_m i k_z.



Rys. 2.4. Funkcja wzrostu masy cząsteczkowej polimeru od przebiegu polimeryzacji

Efekt klatkowy. W przebiegu polimeryzacji, a zwłaszcza w etapie inicjowania, istotną staje się szybkość rozchodzenia się zdysocjowanych rodników inicjatora. Nie jest to jednak proste, gdyż cząsteczka inicjatora znajduje się w otoczce środowiska reakcji, której przekroczenie wymaga pokonania określonych oporów dyfuzyjnych. Jest to zasada tzw. efektu klatkowego Franka-Rabinowicza. Według Smoluchowskiego średni czas życia w klatce wynosi:

$$\tau = \frac{\Delta^2}{D} \qquad (2.63)$$

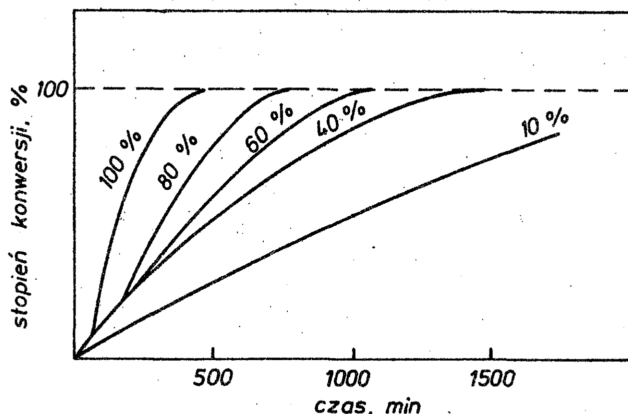
gdzie: Δ^2 - średni kwadrat przesunięcia, D - współczynnik dyfuzji. Na przykład dla $D = 10^5$ cm^2/s, $\tau = 10^{-11}$-10^{-10} s. W tym czasie para rodników winna oddalić się w klatce od siebie na odległość nie mniejszą niż 50 pm. W przeciwnym razie nastąpi ponowna rekombinacja ini-

cjatora. Ze względu na utrudnienia dyfuzyjne, zwłaszcza w późniejszych stadiach przereagowania, zawsze część rodników nie zostanie zużyta do zasadniczej reakcji. Współczynnik ich wykorzystania jest więc mniejszy od 1.

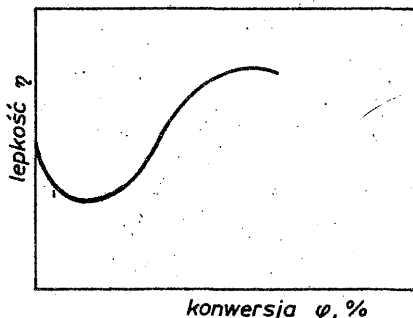
Podobne utrudnienia rzutują też i na całość procesu.

2.3.4. Polimeryzacja w głębszych stadiach

W początkowym okresie polimeryzacji, kiedy $D_{mon} \approx 10^{-5}$ a $k_{dyf} = 10^7$, k_w jest równe $10-10^3$. W dalszych okresach, kiedy z jednej strony dochodzi do większej liczby reakcji między mniej ruchliwymi makrorodnikami przy zerwaniu łańcucha, a także rośnie lepkość środowiska, następują zmiany w przebiegu polimeryzacji. Wynika to z szybszego spadku k_z niż k_w, co przyczynia się do ogólnego zwiększenia się v_p. Ilustracją tego jest zmiana szybkości polimeryzacji metakrylanu metylu w zależności nie tylko od czasu reakcji, ale i stężenia (rys. 2.5), co świadczy o znaczeniu lepkości.



Rys. 2.5. Zmiany szybkości polimeryzacji MM w temp. 320 K w zależności od czasu i stężenia roztworu



Rys. 2.6. Zmiany lepkości z konwersją MM

T a b e l a 2.13

Przebieg polimeryzacji MM w zależności od stopnia konwersji

P, %	v_p	t, s	k_w	$k_2 \cdot 10^{-5}$	$k_w/k_2^{1/2} \cdot 10^2$
0	3,5	0,89	384	442	5,78
10	2,7	1,14	234	273	4,58
20	6,0	2,21	267	72,6	8,81
50	24,5	9,4	258	4,03	40,6
70	13,1	79,3	16	0,056	21,3
80	2,8	216	1	0,0076	3,59

Zarówno wykres przedstawiony na rys. 2.6 jak i dane tab. 2.13 wystarczająco tłumaczą i ilustrują zagadnienie. W określonym odcinku czasu następuje znaczne przyspieszenie ogólnej polimeryzacji. Jednakże bezpośrednie elementarne procesy, takie jak szybkość wzrostu i zerwania łańcucha, maleją, z tym jednak, że stopień spadku szybkości zakończenia łańcucha jest ok. 30-krotnie większy niż wzrostu. W konsekwencji następuje wielokrotny wzrost sumarycznej szybkości polimeryzacji. Na tym tle wyraźniej jest widoczny wpływ czynników lepkościowych, o których była już mowa.

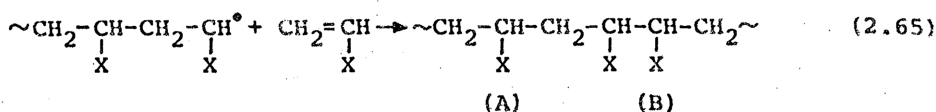
Podobne problemy występują w procesach przeniesienia aktywności na polimer. Na ogół szybkość przeniesienia tego typu:

$$v_{przen.pol.} = k_{przen.pol.} \left[M_n^{\bullet}\right] \left[M_m\right] \qquad (2.64)$$

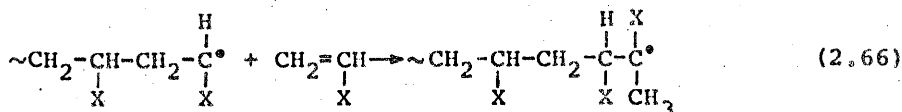
zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia polimeryzacji oraz stopniem konwersji monomeru. Dodatkowym skomplikowaniem jest zmiana reaktywności określonych segmentów polimeru wynikająca z odmienności tak strukturalnych jak i konfiguracyjnych makrocząsteczki w porównaniu z monomerem. Takie przeniesienie aktywności może spowodować rozwinięcie łańcuchów bocznych, czyli tzw. szczepienie, a nawet usieciowanie.

W miarę wzrostu stopnia przereagowania następuje również nasilenie występowania wszelkiego rodzaju odstępstw w przebiegu polimeryzacji i to nie tylko w zakresie kinetyki, ale i mechanizmu. Do najbardziej istotnych należą odmienne sposoby wbudowywania się monomeru do łańcucha, a zwłaszcza:

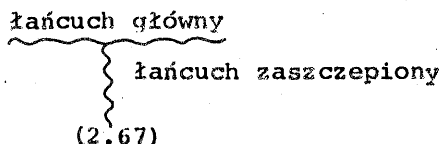
a) w układy typu ,,głowa do głowy'' (B) zamiast normalnych ,,głowa do ogona'' (A):



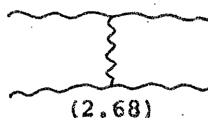
b) w układy wprowadzające boczne odgałęzienia:



c) szczepienia [wzór (2.67)] i usieciowania [wzór (2.68)]:



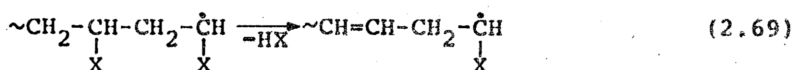
(2.67)

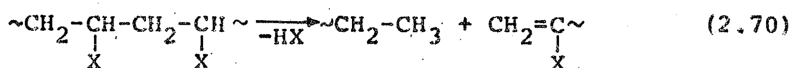


(2.68)

Szczególnie niebezpieczny jest proces (2.68), gdyż przy stosunkowo małych stopniach usieciowania może uniemożliwić przetwórstwo takiego polimeru. W niektórych przypadkach dostatecznie małe stopnie usieciowania są nawet pożądane, tak że specjalnie programuje się warunki polimeryzacji pod tym kątem;

d) destrukcji [równ. (2.69)], tj. zmian w budowie; degradacji [równ. (2.70)], tj. zmian długości łańcuchów polimeru, lub nawet depolimeryzacji [równ. (2.71)]:







W sumie prowadzenie procesu polimeryzacji do całkowitego przereagowania jest często nie tylko niemożliwe, ale i niecelowe, właśnie ze względu na anomalie występujące w głębszych stadiach przereagowania. Oczywiście istotne znaczenie dla takich odstępstw ma sposób prowadzenia polimeryzacji. Największe odstępstwa występują w reakcjach w fazie skondensowanej, a zwłaszcza w polimeryzacji blokowej.

Jak widać, następuje duże zróżnicowanie warunków reakcji między początkiem a końcem okresu polimeryzacji. W każdym odcinku czasowym panują coraz to inne, trudniejsze warunki. Toteż tworzące się w tych odcinkach czasu frakcje łańcuchów polimeru powstają każde w odmiennych warunkach. Tym samym różnią się one długością, budową łańcucha, a więc i właściwościami. Określa się to mianem p o l i d y s p e r-

s y j n o ś c i. Polidyspersyjność może dotyczyć masy cząsteczkowej lub stopnia odmienności w przemianach łańcuchów.

Odmienność budowy tego samego łańcucha nazywana jest n i e j e d n o r o d n o ś c i ą ł a ń c u c h a, natomiast między łańcuchami - n i e j e d n o r o d n o ś c i ą k o m p o z y c y j n ą. Wpływają na nie także procesy wymiany łańcucha, które w niektórych typach polimeru (heterołańcuchowe itp.) mają duże znaczenie. Niejednorodność łańcuchowa i kompozycyjna kształtują właściwości produktu w nie mniejszym stopniu niż np. skład chemiczny czy założona budowa. Duży wpływ tego czynnika uwidacznia się na właściwościach przetwórczych, użytkowych i odporności chemicznej tworzyw.

2.4. INICJOWANIE BEZPOŚREDNIE

Pod pojęciem tym rozumie się bezpośrednie zaktywowanie monomeru, bez pośrednictwa innych związków chemicznych. Następuje to pod wpływem oddziaływań energetycznych na monomer. Jest to pod pewnym względem wygodna droga, gdyż nie zanieczyszcza się mieszaniny reakcyjnej dodatkami obcych związków, np. katalizatorów. Możliwe jest również łatwe dozowanie czynnika atywującego. Jednakże sposób ten jest obarczony szeregiem trudności.

W typowych warunkach prowadzenia procesu trudne jest utrzymanie należytej czystości środowiska. Obecność zaś w mieszaninie np. nawet małych ilości tlenu może spowodować jego włączenie się do procesu. Może to doprowadzić do zmiany mechanizmu procesu, a także zmiany charakteru inicjacji. Przyłączony bowiem do monomeru tlen może tworzyć układ nietrwały, np. nadtlenkowy, który rozpadając się na rodniki, tworzy nowe łańcuchy kinetyczne, ale już inicjowane za pomocą tlenu.

Dalszą komplikacją w prowadzeniu polimeryzacji inicjowanej bezpośrednio jest trudność w utrzymaniu stałej szybkości reakcji, a przede wszystkim stałych kierunków poszczególnych elementarnych aktów. Właśnie w tych typach polimeryzacji zdarzają się najczęściej odstępstwa i nieprawidłowości w sposobie reagowania monomerów. W produktach takich występują często układy ,,głowa do ogona'' obok ,,głowa do głowy''.

Możliwe są jeszcze bardziej skomplikowane odstępstwa związane nawet ze zmianą budowy monomeru w czasie jego aktywowania. Mogą one występować na skutek odszczepienia protonu lub całej grupy atomów od monomeru, w wyniku czego może nastąpić nawet zmiana jego funkcyjności i to w kierunku jej podwyższenia. Pojawienie się zaś w miesza-

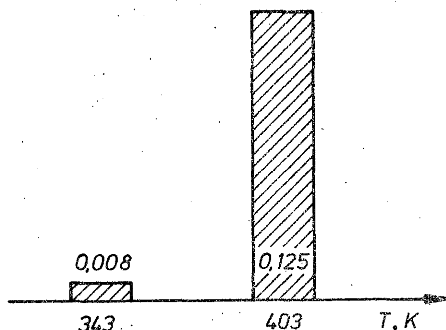
ninie nawet drobnej ilości monomeru, np. trójfunkcyjnego, doprowadzi do usieciowania produktu.

Ponadto do poważnych utrudnień w prowadzeniu polimeryzacji inicjowanej bezpośrednio należy możliwość wtórnego inicjowania również i wytworzonego polimeru. Jeśli zaś punkty aktywne powstaną w środku łańcucha polimeru, to wówczas monomer będzie ulegał zaszczepianiu na polimerze, powodując jego rozgałęzienie.

Tak więc w na pozór prostym układzie mogą wystąpić znaczne komplikacje.

2.4.1. Inicjowanie termiczne

Polega ono na bezpośrednim oddziaływaniu na monomer energii cieplnej, co powoduje przegrupowanie elektronów π. Od nazwy zainicjowania często stosuje się termin: p o l i m e r y z a c j a t e r m i c z n a. Ten typ polimeryzacji jest stosunkowo trudny do „czystego" uzyskania, zwłaszcza że proces przebiega stosunkowo powoli. Wprawdzie ze wzrostem temperatury szybkość tę można zwiększyć, ale tylko nieznacznie (rys. 2.7).



Rys. 2.7. Szybkość termicznej polimeryzacji metakrylanu metylu w zależności od temperatury

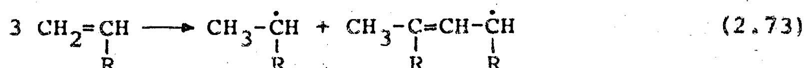
W zasadzie praktycznie dobre rezultaty uzyskano dotychczas tylko przy termicznej polimeryzacji styrenu, który w temp. 330 K reaguje z szybkością ok. 0,1%/h. Nie otrzymuje się jednak produktów o dobrych właściwościach.

Mechanizm termicznej polimeryzacji monomerów winylowych nie został dotychczas ostatecznie zbadany. Kilka proponowanych koncepcji tego mechanizmu, jak wytworzenie z dwóch cząsteczek monomeru dwurodnika:



$$2\ CH_2{=}CH{-}R \longrightarrow R{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R \qquad (2.72)$$

a nawet trójcząsteczkowe zapoczątkowanie:



$$3\ CH_2{=}\underset{R}{CH} \longrightarrow CH_3{-}\underset{R}{\dot{C}H} + CH_3{-}\underset{R}{C}{=}CH{-}\underset{R}{\dot{C}H} \qquad (2.73)$$

nie znalazły w późniejszych pracach ostatecznego potwierdzenia.

Szybkość termicznej polimeryzacji zależy od kwadratu stężenia monomeru:

$$v_{pt} = k\,[M]^2 \qquad (2.74)$$

2.4.2. Inicjowanie za pomocą promieniowania

Homolityczne przemieszczenie gęstości elektronów π w monomerze może być spowodowane działaniem różnego typu promieniowania, byle było ono dostatecznie bogate w energię. Mogą to być następujące typy promieniowania:

a) światło,

b) promienie α, β, γ.

2.4.2.1. Fotopolimeryzacja

Fotopolimeryzacją nazywa się proces polimeryzacji inicjowanej działaniem światła. Jest to wygodny sposób prowadzenia polimeryzacji, gdyż unika się zanieczyszczenia polimeru dodatkami katalizatorów, a ponadto możliwe jest stosunkowo łatwe dozowanie czynnika inicjującego. Metoda ta jest szczególnie korzystna w kinetycznych badaniach procesu polimeryzacji określonych monomerów.

Naświetlanie monomeru może dać następujące efekty:

1) monomer nie ulega zmianie z powodu zbyt małej ilości pochłoniętej energii,

2) monomer absorbuje dostateczną ilość energii i:

   a) polimeryzuje,

   b) rozpada się.

W zależności od długości fali pochłoniętego światła oraz właściwości monomeru może nastąpić wzbudzenie, dysocjacja lub jonizacja monomeru. Układy rodnikowe powstają najłatwiej pod działaniem promieniowania nadfioletowego, którego energia jest wystarczająca do homolitycznego rozerwania pary elektronów π monomeru. Jonizacja monomeru wymaga silniejszych działań energetycznych. W temperaturach powyżej 273 K fotopolimeryzacja przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego. Zainicjowanie polimeryzacji pod wpływem światła charakteryzuje się praktycznie zerową energią aktywacji etapu inicjowania. Fotopolimeryzacja należy więc do wyjątkowych typów polimeryzacji, w których średnia masa cząsteczkowa polimeru zwiększa się ze wzrostem temperatury.

(W ostatnich latach poznano przypadki, kiedy w fotopolimeryzacji prowadzonej w bardzo niskich temperaturach następuje wzrost średniej masy cząsteczkowej polimeru z obniżeniem temperatury).

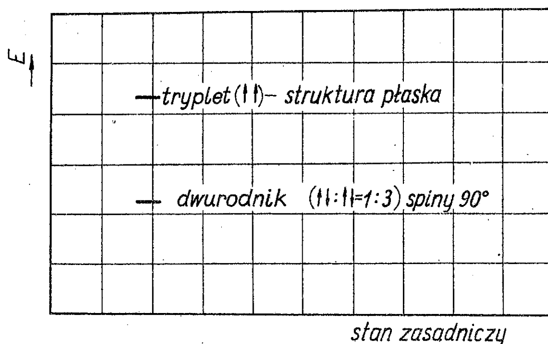
Szybkość inicjowania fotopolimeryzacji:

$$v_{in} = \beta J_{abs} \tag{2.75}$$

jest proporcjonalna do iloczynu kwantów zaabsorbowanego światła J_{abs} oraz tzw. wydajności kwantowej β, charakteryzującej stosunek ilości zainicjowanych łańcuchów do ilości kwantów pochłoniętego światła. Ogólna szybkość fotopolimeryzacji jest wyrażona wzorem:

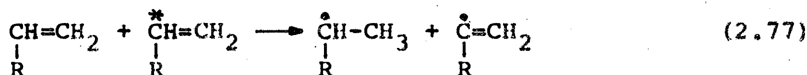
$$v_f = K\sqrt{\beta J}\,[M] \tag{2.76}$$

Podobnie jak w polimeryzacji termicznej, również w fotopolimeryzacji rozważana była alternatywa mechanizmu inicjowania polimeryzacji przez dwurodnik lub monorodnik. W licznych pracach wykazano, że fotopolimeryzacja przebiega głównie przez pojedyncze rodniki. Sposób rozpadu elektronów π w takim układzie odpowiada stanowi trypletowemu, który nie może być utożsamiany ze stanem dwurodnikowym



Rys. 2.8. Trzy podstawowe stany elektronowe cząsteczki zawierającej podwójne wiązanie

(rys. 2.8). Można więc zaproponować następujące wytłumaczenie mechanizmu zainicjowania fotopolimeryzacji:



$$\underset{\substack{|\\R}}{CH}{=}CH_2 + \underset{\substack{|\\R}}{\overset{*}{C}H}{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{|\\R}}{\overset{\bullet}{C}H}{-}CH_3 + \underset{\substack{|\\R}}{\overset{\bullet}{C}}{=}CH_2 \tag{2.77}$$

Dalszy przebieg procesu polimeryzacji jest już identyczny jak w reakcji rodnikowej.

Bardzo istotnym momentem jest odpowiedni dobór długości fali światła użytego do fotopolimeryzacji. Może to być zakres w ogóle nie powodujący zmian monomeru lub prowadzący do rozkładu monomeru, a na-

wet powstającego polimeru. Dopiero optymalne zakresy długości fali dla danego monomeru są najkorzystniejsze. Na przykład naświetlanie par monomeru metakrylanu metylu światłem o długości fali krótszej od 220 nm powoduje jedynie rozkład monomeru. Natomiast przy większych długościach następuje zainicjowanie procesu polimeryzacji. Dla każdego nomonomeru występuje charakterystyczna długość światła, przy której zainicjowanie przebiega najszybciej. Przedstawia to tab. 2.14. Wynika z niej, że wydajność kwantowa fotopolimeryzacji zmienia się w szerokich granicach w zależności od typu monomeru użytego do reakcji.

Tabela 2.14

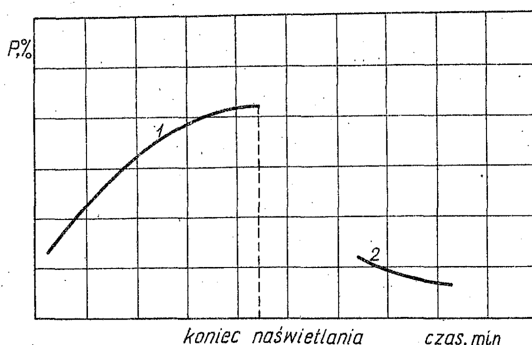
Wydajność kwantowa β monomerów przy naświetlaniu światłem o λ = =303 nm

Monomer	β
Metakrylan metylu	0,1
Akrylan metylu	0,1
Octan winylu	0,01
Styren	0,001

Wartości te określają jedynie akt zainicjowania procesu polimeryzacji, pozostałe zaś etapy mogą przebiegać już niezależnie od długości fali światła, według innych zależności.

Występowanie charakterystycznej dla każdego monomeru długości światła inicjującego może być wykorzystane do różnych celów. Interesującym przykładem tego jest polimeryzacja monomerów zawierających dwa różnie usytuowane wiązania podwójne. Dobierając odpowiednią długość światła można spolimeryzować monomer początkowo z wykorzystaniem tylko jednego wiązania podwójnego, potem zaś, w korzystnym momencie, można przez zmianę długości fali światła doprowadzić do reakcji również i drugiego wiązania podwójnego, a tym samym usieciować powstały polimer.

Charakterystyczną cechą fotopolimeryzacji jest występowanie tzw. ,,postefektu'', tj. przebiegu reakcji w pewnym okresie po jej zakończeniu się, w związku z zakończeniem naświetlania mieszaniny. Przedstawia to rys. 2.9.



Rys. 2.9. Występowanie „postefektu" (2) po zakończeniu naświetlania (1)

2.4.2.2. Sensybilizowana fotopolimeryzacja

W poprzednim punkcie omawiano reakcje, w których światło było pochłaniane bezpośrednio przez związek reagujący, tj. monomer. Możliwe są też przypadki pośredniego korzystania z energii świetlnej. Mianowicie jakiś inny związek, pod działaniem światła o charakterystycznej dla siebie długości fali, może ulec rozkładowi do rodników lub jonów i reagując z kolei z monomerem stać się swoistym inicjatorem polimeryzacji. Taki typ procesu nazywa się s e n s y b i l i z a c j ą, a w szczególnym przypadku s e n s y b i l i z o w a n ą f o t o p o l i m e r y z a c j ą. Jako sensybilizatory mogą być użyte związki, które przed fotolizą nie miały właściwości inicjatora polimeryzacji lub były inicjatorem.

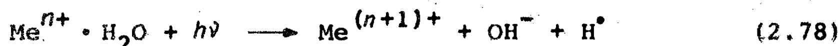
W pierwszej grupie związków poznano liczne typy i sposoby pobudzenia monomeru za pośrednictwem związku uaktywionego energią świetlną. Taki związek po zaabsorbowaniu odpowiedniej dawki energii świetlnej może wyjść ze stanu pobudzonego albo przez wypromieniowanie (fluorescencję), albo przez przekazanie tej energii innej cząsteczce, a więc w naszym przypadku - cząsteczce monomeru, powodując inicjację polimeryzacji. Może to nastąpić co najmniej dwoma sposobami:

1) sensybilizator zderzając się z monomerem powoduje destrukcję układu jego elektronów,

2) sensybilizator sam uprzednio rozpada się lub przechodzi w stan rodnikowy, stając się typowym inicjatorem rodnikotwórczym.

W obydwu wymienionych przypadkach istnieje wiele możliwości wykorzystania tych układów do celów praktycznych. Możliwe jest takie dobieranie sensybilizatorów, aby przeprowadzić reakcję tylko w określonym kierunku selektywnie wobec jednego z monomerów. Jako sensybili-

zatory mogą być użyte pary metali, np. rtęci, odpowiednie jony lub kompleksy metali, zwłaszcza o zmiennej wartościowości, np. jony żelazowe lub ich kompleksy z grupami hydroksylowymi odpowiednich związków organicznych. Możliwe jest wykorzystanie do tego celu środowiska wodnego, gdzie woda staje się z kolei dalszym pośrednikiem w przekazywaniu energii wzbudzenia metalu do monomeru, w celu jego uaktywnienia:



$$Me^{n+} \cdot H_2O + h\nu \longrightarrow Me^{(n+1)+} + OH^- + H^\bullet \quad (2.78)$$



$$H^\bullet + M \longrightarrow H{-}M^\bullet \quad \text{itd.} \quad (2.79)$$

Jako sensybilizatory są również wykorzystywane związki organiczne, np. halogenki alkilowe [równ. (2.80)], które w obecności par rtęci wiążącej jod [równ. (2.81)] wydzielają rodnik organiczny, inicjujący polimeryzację [równ. (2.82)]:



$$R{-}I \xrightarrow{h\nu} R^\bullet + I \quad (2.80)$$



$$I + Hg \longrightarrow HgI \quad (2.81)$$



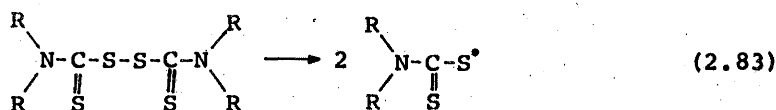
$$R^\bullet + M \longrightarrow R{-}M^\bullet \quad \text{itd.} \quad (2.82)$$

Liczne są też inne typy organicznych sensybilizatorów, jak np. pochodne karboksylowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy barwniki, a także grupy związków organicznych zawierających układy wodorosiarczkowe, wielosiarczkowe czy tiosiarczanowe, a także wiele innych. Jako uogólnienie można przedstawić dwie podstawowe zasady:

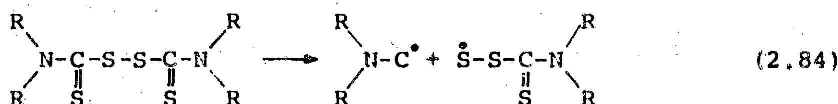
1) dla każdego sensybilizatora istnieje określona energia świetlna, przy której spełnia on określoną rolę;

2) określone sensybilizatory są najbardziej przydatne, a czasem selektywne dla określonych monomerów oraz procesów chemicznych.

Ilustracją powyższych stwierdzeń może być np. możliwość stosowania niektórych sensybilizatorów siarkowych do różnych, nawet przeciwstawnych sobie celów. Otóż związki tego typu naświetlane w wyższych temperaturach inicjują polimeryzację, a naświetlane w niższych temperaturach zachowują się jak inhibitory polimeryzacji. Jest to związane z różnym typem rozkładu sensybilizatora w różnych temperaturach, tak że w wyższych temperaturach powstają rodniki inicjujące polimeryzację:



natomiast w niższych – inhibitujące:



Znane są również sensybilizatory siarkowe i inne, które w zależności od warunków działają jako inicjatory polimeryzacji, inicjatory szczepienia polimeru, a nawet jako związki powodujące jego usieciowanie. Przez umiejętne wykorzystanie tych właściwości można celowo skierowywać proces w obranym kierunku. Ilustrację możliwości doboru odpowiedniego sensybilizatora do monomeru stanowi tab. 2.15.

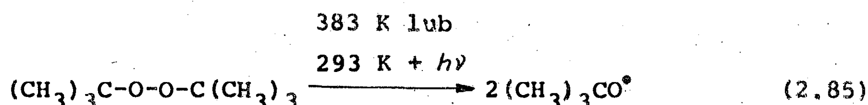
T a b e l a 2.15

Sensybilizatory używane do inicjacji polimeryzacji

Sensybilizator	Monomer
Dwuacetyl	winylowy i winilidenowy
Benzyl	winylowy
2,3-Pentadien	CH_2=CXR
2,3-Oktadien	X-H, rodniki węglowodorowe
Fenantrochinon	styren, kwas metakrylowy
C_6H_5-CH(OCH_3)CO-C_6H_5	styren, kwas metakrylowy

Drugą grupę sensybilizatorów stanowią związki, które w innych warunkach również są inicjatorami rodnikotwórczymi. W rozpatrywanym przypadku ich rozpad nie przebiega pod działaniem energii cieplnej lecz świetlnej.

Zasadniczą korzyścią takiego stosowania inicjatorów jest to, że ich fotoliza może przebiegać w znacznie niższych temperaturach, co korzystnie odbija się na przebiegu polimeryzacji monomeru, a zwłaszcza jej dalszych stadiów. W efekcie uzyskuje się tą drogą polimery o dłuższych łańcuchach niż przy rozpadzie inicjatorów w wyższych temperaturach. Mechanizm fotolizy inicjatorów w temperaturze pokojowej jest najczęściej taki sam jak w rozpadzie termicznym. Przedstawiają to reakcje rozpadu nadtlenku *t*-butylowego, prowadzące w temp. 383 K lub 293 K ale przy naświetlaniu do tych samych produktów:



$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow[293\ K\ +\ h\nu]{383\ K\ lub} 2(CH_3)_3CO^{\bullet} \quad (2.85)$$



$$(CH_3)_3CO^{\bullet} \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + \dot{C}H_3 \text{ itd.} \quad (2.86)$$

Szybkość sensybilizowanego procesu fotopolimeryzacji opisywana jest wzorem:

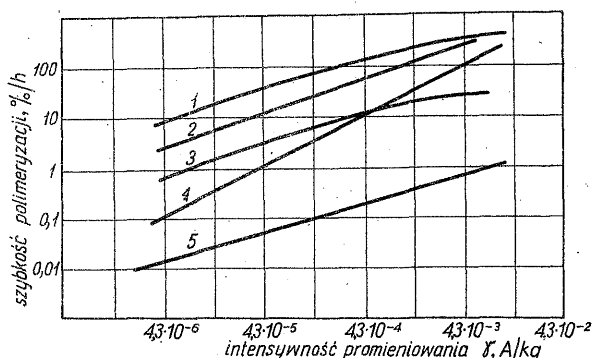
$$v_{pfs} = k\,[M]\sqrt{J\,[c]} \tag{2.87}$$

gdzie: k - stała szybkości, $[M]$ - stężenie monomeru, J - intensywność naświetlania, $[c]$ - stężenie sensybilizatora.

Fotopolimeryzacja, również sensybilizowana, może być prowadzona zarówno w fazie gazowej, ciekłej jak i stałej. Jak widać, fotopolimeryzacja należy do szczególnie wygodnych sposobów przeprowadzenia polimeryzacji, zwłaszcza dzięki możliwości łatwego dozowania naświetlania, doboru czynników wspomagających, a tym samym ukierunkowania, często selektywnego, procesu w pożądaną stronę. Teoria procesu fotopolimeryzacji ma jeszcze wiele luk i niejasności, co stanowi wdzięczne pole do przyszłych badań w tym zakresie.

2.4.2.3. Polimeryzacja radiacyjna

Naświetlenie monomerów promieniami α, β, γ, neutronami, protonami czy elektronami może doprowadzić do zainicjowania procesu polimeryzacji. Konieczna do tego jest odpowiednio duża energia promieniowania. Optymalne warunki procesu przewidują intensywność naświetlania rzędu 12,9-25,8 mA/kg. Warunki te są specyficzne dla każdego monomeru i typu promieniowania. Ilustruje to rys. 2.10.



Rys. 2.10. Szybkość radiacyjnej polimeryzacji różnych monomerów w zależności od intensywności naświetlenia (*1* - octan winylu, *2* - chlorek winylu, *3* - metakrylan metylu, *4* - akrylonitryl, *5* - styren)

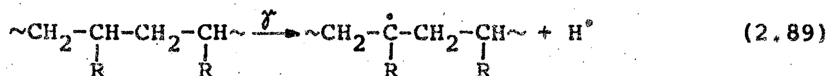
Szybkość polimeryzacji radiacyjnej jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z intensywności napromieniowania:

$$v_R \approx \sqrt{J} \tag{2.88}$$

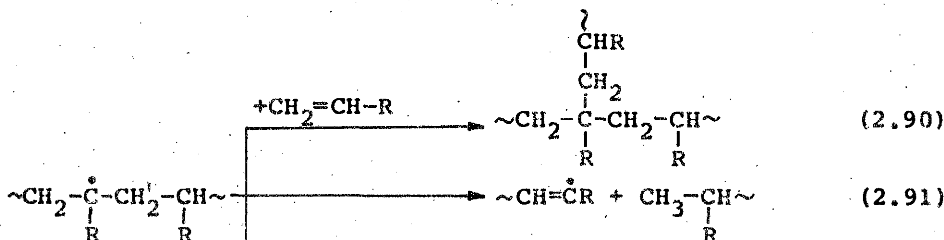
W miarę więc zwiększania intensywności naświetlania monomeru rośnie szybkość polimeryzacji. Jednakże działanie energii promieniowania nie jest tak selektywne, jak energii świetlnej, gdyż jest ona absorbowana przez wszystkie cząsteczki mieszaniny polimeryzacyjnej, a więc

zarówno monomeru jak i polimeru. W związku z tym przy zwiększaniu intensywności napromieniowania następuje również wzrost procesów ubocznych, towarzyszących zwykle procesowi polimeryzacji radiacyjnej.

Należą do nich przede wszystkim procesy rozgałęziania powstałych łańcuchów polimeru. Pod wpływem promieni następuje odszczepianie z łańcucha atomów wodoru lub całych grup atomów [wzór (2.89)]. Powstały makrorodnik (lub makrojon) może następnie ulegać procesom rozgałęziania (2.90), degradacji (2.91) czy usieciowania (2.92):

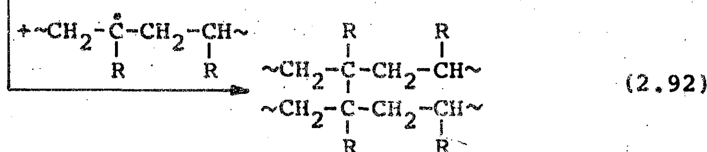


(2.89)



(2.90)

(2.91)



(2.92)

Z przedstawionego schematu widać, że inicjacja promieniowania wymaga dużego opanowania procesu, gdyż dopiero wtedy możliwe jest celowe przeprowadzenie polimeryzacji. Dobierając odpowiednio warunki można tą drogą prowadzić bądź polimeryzację monomeru, bądź modyfikację gotowego polimeru. Często stosuje się tę metodę do szczepienia lub usieciowania polimerów. Z uwagi na dobrą przenikalność promieniowania przez materię, wykorzystuje się często tę drogę do prowadzenia procesu polimeryzacji czy modyfikacji w fazie stałej.

Bardzo istotne znaczenie mają wszelkie domieszki w naświetlanym monomerze czy polimerze. Mogą one ulegać radiolizie i wpływać na przebieg procesu polimeryzacji. Wpływ ten może być ujemny lub dodatni. Odnosi się to szczególnie do rozpuszczalników, stosowanych często w polimeryzacji. W przypadku użycia rozpuszczalnika rozpadającego się na produkty inhibitujące (zatrzymujące) procesy polimeryzacji, proces wzrostu łańcucha polimeru zostanie zahamowany.

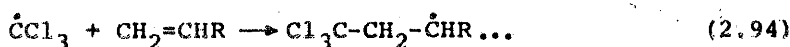
Jednakże nawet rozpuszczalniki wytwarzające produkty radiolizy korzystne dla polimeryzacji monomeru, ale użyte w zbyt dużych ilościach, mogą zmniejszać masę cząsteczkową powstającego polimeru.

Przykładem tego może być czterochlorek węgla. Ulega on radiolizie do produktów rodnikowych zgodnie z równaniem reakcji:



$$CCl_4 \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + Cl^{\bullet} \tag{2.93}$$

Powstałe rodniki mogą przyspieszać zarówno proces zainicjowania polimeryzacji:



$$\dot{C}Cl_3 + CH_2{=}CHR \longrightarrow Cl_3C{-}CH_2{-}\dot{C}HR\ldots \tag{2.94}$$

jak i zerwania łańcucha drogą rekombinacji:



$$\sim CH_2{-}\underset{R}{\dot{C}H} + \dot{C}l \longrightarrow \sim CH_2{-}\underset{R}{CH}{-}Cl \tag{2.95}$$

Pierwszy proces będzie korzystny, a drugi może być szkodliwy.

Poza bezpośrednim udziałem rozpuszczalnika w procesie polimeryzacji występuje ponadto efekt rozcieńczenia, który zmienia szybkość polimeryzacji. Dla niezbyt dużych rozcieńczeń opisuje to wzór:

$$v_i = J(\varphi_m c_m + \varphi_r c_r) \tag{2.96}$$

przy czym v_i - szybkość inicjowania, J - intensywność naświetlenia, φ_m, φ_r - współczynniki charakterystyczne dla monomeru i rozpuszczalnika, c_m, c_r - stężenie monomeru i rozpuszczalnika.

Przy większych rozcieńczeniach szybkość polimeryzacji obniża się jeszcze bardziej niż to wynika ze współczynników φ_m i φ_r, gdyż w tych warunkach nie są już hamowane procesy dwucząsteczkowej rekombinacji rodników wyjściowych, jak również rodników wyjściowych z makrorodnikami.

Istotny dla przebiegu polimeryzacji radiacyjnej jest wpływ temperatury. Podobnie jak w fotopolimeryzacji, szybkość polimeryzacji nie zależy od temperatury. Jednakże ciekawe i ważne jest to, że w odpowiednio niskich temperaturach może nastąpić przewaga mechanizmu jonowego nad rodnikowym w procesach polimeryzacji czy modyfikacji radiacyjnej. Wielu autorów uważa, że promieniowanie tego typu zawsze inicjuje polimeryzację mieszaną pod względem mechanizmu z przewagą określonego typu w danych warunkach.

Poszczególne odmiany promieniowania są różnie skuteczne dla określonych monomerów. Można przyjąć, że promieniowanie γ jest na ogół skuteczniejsze od innych, a zwłaszcza β.

2.4.3. Inne sposoby bezpośredniego inicjowania

Z wymienionych innych sposobów inicjowania najbardziej rozpowszechnione jest działanie ultradźwięków. Przy odpowiedniej dozie

drgań, częstotliwości rzędu 700 kHz, uzyskano efekty polimeryzacji monomerów, z występowaniem jednak procesów ubocznych, podobnie jak przy polimeryzacji radiacyjnej.

Interesujące są perspektywy polimeryzacji monomerów bezpośrednio na uaktywnionych powierzchniach, a także za pomocą prądu wysokiego napięcia.

2.5. INICJOWANIE POŚREDNIE

Inicjowanie pośrednie polega na użyciu związków chemicznych, które albo od razu, albo po rozkładzie, albo po przekształceniu zdolne są inicjować monomery do polimeryzacji.

Istotnym zagadnieniem jest więc szybkość generacji cząsteczek rodnikowych z katalizatora. Katalizatory, które w akcie inicjowania na stałe wbudowują się do monomeru, nazywane są i n i c j a t o r a m i. (Znane są też katalizatory inicjujące rodnikową polimeryzację koordynacyjną).

Do najbardziej typowych należą inicjatory rodnikotwórcze.

Jak wiadomo z poprzednich punktów, istota działania takich inicjatorów opiera się na dysocjacji inicjatora na fragmenty rodnikowe. Dysocjacja ta jest w równowadze z powrotną rekombinacją i wskutek efektu klatkowego część inicjatora powraca do formy wyjściowej. Jednakże możliwe jest także przejście części inicjatora do formy już nieaktywnej i to wskutek oddziaływania z własnym rodnikiem lub formą niezdysocjowaną. Tym samym następuje dwojakie zmniejszenie efektu inicjowania:

a) wskutek mniejszego stężenia aktywnych rodników inicjujących. Określa to tzw. e f e k t y w n o ś ć i n i c j o w a n i a f. Jest to stosunek liczby rodników wykorzystanych $[I]_{ef}$ do liczby rodników wytworzonych $[I]_{og}$:

$$f = \frac{[I]_{ef}}{[I]_{og}} \tag{2.97}$$

Współczynnik ten można także obliczyć z różnicy w szybkościach inicjowania i generacji inicjatora:

$$f = \frac{v_i}{v_0} \tag{2.98}$$

b) wskutek wejścia w reakcję sumarycznie mniejszej ilości inicjatora.

Należy też wspomnieć, że addukt nie każdego inicjatora z danym monomerem powstaje z jednakową łatwością. Ponadto różne typy inicjatorów generują rodniki w różnych warunkach temperaturowych, katalitycznych, aktywacyjnych. Istotna też jest rozpuszczalność inicjatorów w monomerze, polimerze i w danym rozpuszczalniku. Nie mniej istotny jest sam fakt wbudowywania się reszt incjatora od początków łańcucha, przez co w określony sposób modyfikują skład chemiczny polimeru na jego końcach.

Tak więc dobór odpowiedniego inicjatora nie może być przypadkowy. Nie jest to także zadanie łatwe, gdyż konieczne jest przy tym uwzględnienie wielu, często sprzecznych z sobą czynników. Przykładem tego może być temperatura generacji rodników z danego inicjatora. Wyższe temperatury tego rozkładu są wygodne ze względu na możliwości swobodnego przechowywania, ale z kolei w wyższych temperaturach dochodzą bardziej do głosu reakcje uboczne, a także obniża się średni stopień polimeryzacji. Widać z tego, że przy uwzględnianiu wszystkich czynników nieraz konieczne jest uciekanie się do rozwiązań kompromisowych.

Istotny też jest d o b ó r r o z p u s z c z a l n i k ó w, gdyż nie tylko zmniejszają one stężenie i lepkość, ale i bardzo często współuczestniczą w procesie inicjowania:


$I \longrightarrow 2\,R^{\bullet}$


$R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet}$ $\quad v_i'$ - zasadnicza inicjacja (2.99)


$R^{\bullet} + S \longrightarrow RS^{\bullet}$ (2.100)


$RS^{\bullet} + M \longrightarrow M + S + R^{\bullet}$ $\quad v_i''$ - inicjacja rozpuszczalnikiem (2.101)

$$v_i = v_i' + v_i'' = k'[I] + k''[I]\,[S] \tag{2.102}$$

W wyniku więc aktywacji cząsteczek rozpuszczalnika (2.100), „normalnej" inicjacji (2.99) może towarzyszyć inicjacja za pośrednictwem rozpuszczalnika (2.101). Tym samym w równaniu (2.48) na szybkość inicjowania konieczne jest uwzględnienie drugiego członu, tj. inicjowania za pośrednictwem rozpuszczalnika [wzór (2.102)].

Od typu i ilości rozpuszczalnika zależy wiele zjawisk towarzyszących i składających się na proces inicjowania. Ze wzrostem lepkości bowiem maleje szybkość dyfuzji z klatki i do klatki, obniża się stała rozkładu oraz zwiększa szybkość rekombinacji inicjatora w klatce, czyli obniżą się f_i, zwiększa się też prawdopodobieństwo nieaktywnych reakcji rodników inicjatora. Jak widać, zwiększenie lepkości układu, czy to wskutek gorszej aktywności rozpuszczalnika, czy zwiększenia stężenia, czy też wzrostu ilości polimeru, wprowadza szereg utrudnień. Zdarzają się jednak i sytuacje odwrotne.

Gdy rozpuszczalnik wpływa na stopień asocjacji inicjatora, wówczas mogą zajść przypadki, kiedy szybkość rozkładu inicjatora wzrasta ze zwiększeniem się lepkości.

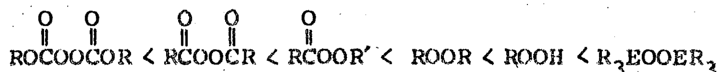
Dobór rozpuszczalnika istotny jest też pod kątem widzenia sposobu polimeryzacji, bowiem w polimeryzacji suspensyjnej inicjator winien być nierozpuszczalny w rozpuszczalniku, a w polimeryzacji emulsyjnej jest odwrotnie.

Z nowych trendów w technice stosowania inicjatorów należy wymienić stosowanie mieszanin inicjatorów i aktywatorów rozkładu.

W końcu należy jeszcze zaznaczyć, że niektóre wolne rodniki nie tylko że nie są zdolne do zasadniczego inicjowania polimeryzacji, ale mogą ją wręcz inhibitować.

2.5.1. Inicjatory nadtlenkowe

Inicjatory te należą do grupy najbardziej popularnych i perspektywicznych. Korelacje między szybkością pierwotnej homolizy inicjatora a jego budową obrazuje szereg nadtlenków ułożonych według wzrastającej trwałości termicznej:

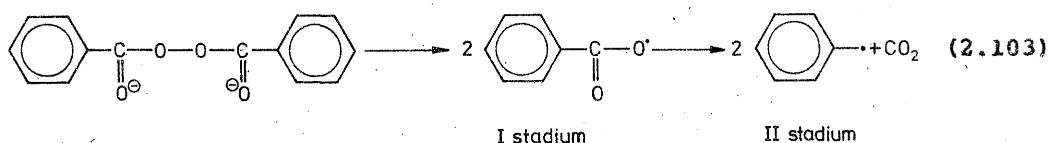


gdzie E = Si, B, Sn. Wpływ długości łańcucha reszt inicjatora zaznacza się tylko dla krótszych odcinków (ok. 5-6 atomów węgla) i nie wykazuje ścisłych korelacji.

2.5.1.1. Nadtlenki

Nadtlenki należą do związków nietrwałych. Pierwszym aktem homolizy jest rozerwanie wiązania między atomami tlenu -O-O-. Znane są liczne nadtlenki. Najbardziej popularnym jest nadtlenek benzoilu; na jego przykładzie omówiono mechanizm rozpadu i działania inicjującego.

W nadtlenku benzoilu tendencję do rozkładu powoduje wzajemne odpychanie się jednoimiennych końców dipoli połączonych z sobą wiązaniem nadtlenkowym:



W wyniku rozpadu powstają rodniki (I stadium), które mogą reagować z monomerem, bądź też, z braku silnych akceptorów rodników, a zwłaszcza w roztworze, ulegają dalszemu rozpadowi, aż do rodników fenylowych i dwutlenku węgla (II stadium).

Szybkość i kierunek rozpadu inicjatora zależą m.in. od wielkości momentów dipolowych reszt nadtlenku, a tym samym od ich składu chemicznego. Decydujący wpływ mają na to odpowiednie podstawniki. Szybkość zależy również od środowiska rozpadu, a więc typu i stężenia domieszek innych związków, zwłaszcza monomerów i rozpuszczalników. Z tabeli 2.16 wynika, że szybkość rozpadu inicjatora zależy również od jego stężenia.

T a b e l a 2.16

Szybkość rozpadu nadtlenku benzoilu w styrenie w temp. 353 K w zależności od stężenia

Stężenie $c \cdot 10^3$, mol/mol	0,5	2,0	4,5	10
Przereagowanie po 1 h, %	14,4	16,1	17,5	18,9

Stadium rozkładu nadtlenku benzoilu zależy od warunków procesu. Wyprowadzone są równania charakteryzujące stosunek I do II stadium rozpadu:

$$\frac{1}{x} = \frac{k_z}{k_i} \cdot \frac{1}{[M]} + 1 \qquad (2.104)$$

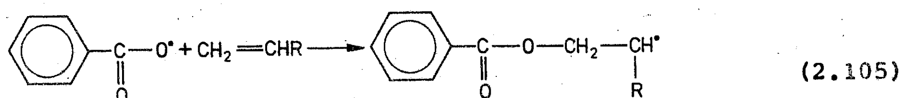
gdzie: x - molowy udział przereagowanych z monomerem rodników z I stadium [reakcje (2.103)], k_z - stała szybkości II stadium, k_i - stała szybkości inicjacji rodnikiem benzoilowym.

Stosunek stałych szybkości k_z/k_i jest różny dla różnych warunków reakcji polimeryzacji (tab. 2.17), a więc różne są procentowe udziały rodników benzoilowych i fenylowych na początkach łańcuchów polimerów:

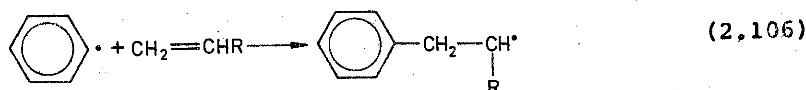
T a b e l a 2.17

Wartości k_z/k_i dla nadtlenku benzoilu

Monomer	T, K	k_z/k_i, mol/dm^3
Styren	333	0,7
Styren	353	0,4
Octan winylu	353	1,1
Metakrylan metylu	353	3,2
Akrylonitryl	353	8,0



(2.105)

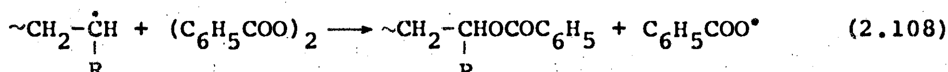


(2.106)

Obraz rozpadu i działania nadtlenku benzoilu jest bardziej skomplikowany, gdyż możliwe są jeszcze inne procesy, a zwłaszcza reakcje z rodnikami własnymi (2.107) lub polimerycznymi (2.108), które zużywają inicjator bez zmiany stężenia wolnych rodników inicjatora:

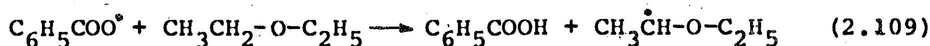


$$C_6H_5COO^{\bullet} + (C_6H_5COO)_2 \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + C_6H_5COO^{\bullet} + CO_2 \quad (2.107)$$

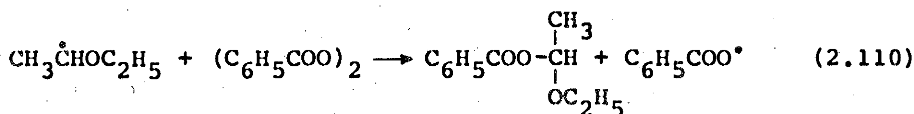


$$\sim CH_2-\overset{\bullet}{\underset{R}{CH}} + (C_6H_5COO)_2 \longrightarrow \sim CH_2-\underset{R}{CH}OCOC_6H_5 + C_6H_5COO^{\bullet} \quad (2.108)$$

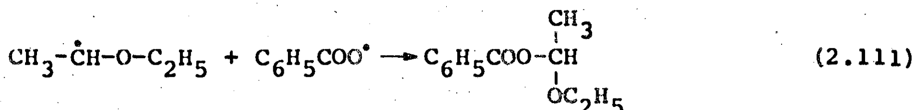
Należy również wymienić reakcje z rozpuszczalnikiem, np. z eterem dwuetylowym (2.109), w wyniku której z kolei możliwe jest rozwinięcie nowego łańcucha powstawania rodników [równ. (2.110)] lub jego zerwanie [równ. (2.111)]:



$$C_6H_5COO^{\bullet} + CH_3CH_2-O-C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5COOH + CH_3\overset{\bullet}{C}H-O-C_2H_5 \quad (2.109)$$



$$CH_3\overset{\bullet}{C}HOC_2H_5 + (C_6H_5COO)_2 \longrightarrow C_6H_5COO-\underset{OC_2H_5}{\overset{CH_3}{CH}} + C_6H_5COO^{\bullet} \quad (2.110)$$



$$CH_3-\overset{\bullet}{C}H-O-C_2H_5 + C_6H_5COO^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5COO-\underset{OC_2H_5}{\overset{CH_3}{CH}} \quad (2.111)$$

Analogicznie przebiegają reakcje w innych rozpuszczalnikach, np. w etanolu, benzenie, chlorobenzenie.

Ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość rozkładu nadtlenku benzoilu jest temperatura (tab. 2.18).

Na zakończenie można scharakteryzować rozpad nadtlenku benzoilu następująco:

1) szybkość rozpadu w znacznym stopniu zależy od typu rozpuszczalnika,

2) rząd kinetyczny reakcji zależy również od typu rozpuszczalnika,

3) podczas zmniejszania stężenia inicjatora szybkość właściwa jego rozpadu maleje do wartości stałej dla wszystkich rozpuszczalników,

T a b e l a 2.18

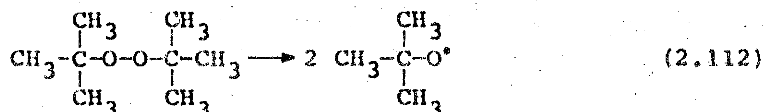
Szybkość rozpadu nadtlenku benzoilu w zależności od temperatury (stężenie 0,00185 mol/dm^3)

T, K	$k_1 \cdot 10^4$, s^{-1}
333	2,76
343	9,60
348,4	19,75
353	36,1

4) dodatki związków nienasyconych obniżają silnie szybkość rozpadu do wartości rozcieńczonych roztworów.

Energie aktywacji pierwszego stopnia spontanicznego rozpadu różnych acylonadtlenków mają wartości rzędu 125,5 kJ/mol.

Dwualkilowe nadtlenki należą do związków o dużych skłonnościach wybuchowych, stąd też praktyczne zastosowanie znalazł tylko nadtlenek t-butylowy. Rozpad jego przebiega do rodnika t-butoksylowego:



(2.112)

Rodnik ten może ulegać dalszemu rozpadowi, np. do acetonu i rodników metylowych, ale jedynie przy braku akceptorów rodników. Również nie wpływają na dalszy rozpad inne rozpuszczalniki, a nawet anilina, która łatwo reaguje z arylonadtlenkami.

Nadtlenek ten rozpada się z wyraźną szybkością dopiero w wyższych temperaturach i z tego względu jest stosowany do inicjowania procesów, przebiegających w temp. ok. 360 K, gdyż inne inicjatory mogłyby ulegać w tej temperaturze zbyt szybkiemu rozpadowi.

Ciekawy przykład stanowią peroksydwuwęglany:

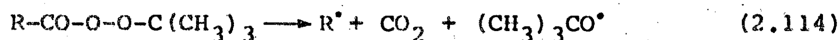


RO–CO–O–O–CO–OR (2.113)

które rozpadając się przy wiązaniu –O–O– inicjują polimeryzację.

2.5.1.2. Nadestry

Nadestry mogą się rozpadać nie tylko przy wiązaniu między atomami tlenu, ale i przy wiązaniu R–C:



$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow R^{\bullet} + CO_2 + (CH_3)_3CO^{\bullet} \qquad (2.114)$$

Rozpadają się one z dostateczną szybkością już w temperaturze pokojowej i z tego powodu są stosowane do inicjowania reakcji biegnących w niskich temperaturach.

2.5.1.3. Wodoronadtlenki

Są to związki rozpadające się samorzutnie w stosunkowo wysokich temperaturach i są stosowane do inicjowania polimeryzacji w temperaturze rzędu 450 K. Rozpad przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



$$R{-}O{-}OH \longrightarrow RO^{\bullet} + HO^{\bullet} \qquad (2.115)$$

W obecności rozpuszczalników występuje rozpad indukowany, prowadzący do bardziej skomplikowanych układów.

Jednym z takich inicjatorów może być nadtlenek wodoru, którego termiczny rozpad prowadzi do produktów rodnikowych, te zaś mogą inicjować polimeryzację.

2.5.2. Azozwiązki

Liczne azozwiązki mogą rozkładać się do rodników. Rozpad przebiega z rozerwaniem obu wiązań między atomami azotu i węgla, w wyniku czego wydziela się azot i reszty rodnikowe:



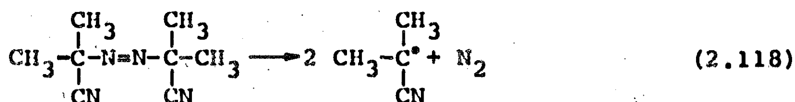
$$R{-}N{=}N{-}R \longrightarrow 2\ R^{\bullet} + N_2 \qquad (2.116)$$

Do najbardziej rozpowszechnionych inicjatorów tego typu należą związki o ogólnej budowie:



$$R{-}\underset{X}{\overset{CH_3}{C}}{-}N{=}N{-}\underset{X}{\overset{CH_3}{C}}{-}R \qquad (2.117)$$

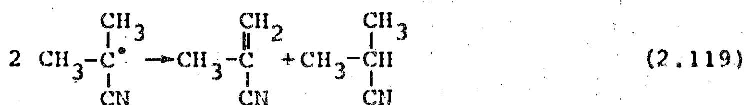
(gdzie R - reszty alkilowe, X - grupy CN, COOR, COOH lub H), z nich zaś azodwunitryl kwasu izomasłowego, który rozpada się do rodników nitrylu kwasu izomasłowego:



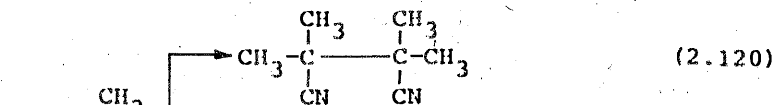
$$CH_3{-}\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}}{-}N{=}N{-}\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3 \longrightarrow 2\ CH_3{-}\underset{CN}{\overset{CH_3}{C^{\bullet}}} + N_2 \qquad (2.118)$$

Rozpad tego inicjatora przebiega podobnie w różnych rozpuszczalnikach, czym różni się on od nadtlenku benzoilu. Jednakże i w tym przypadku mają miejsce reakcje uboczne, tak że efektywność inicjowania za pomocą azodwunitrylu kwasu izomasłowego jest stosunkowo mała i wynosi 0,5-0,8. Z reakcji ubocznych można wymienić reakcje przekształcające inicjator zarówno w produkt zdatny do ponownego rozpadu

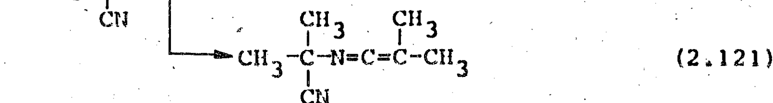
na produkty rodnikowe, jak też do związków nieaktywnych. Przykłady wymienionych procesów ubocznych, jakim ulegają rodniki tego inicjatora, przedstawiają równania:



(2.119)



(2.120)



(2.121)

Reaktywność różnych odmian inicjatorów typu (2.117), w których X = CN, przedstawiono w tab. 2.19.

T a b e l a 2.19

Stałe szybkości i energia aktywacji rozpadu inicjatorów azowych w temp. 353 K

R	X	$k \cdot 10^5$, s^{-1}	E_a, kJ/mol
CH_3	CN	15,3	131,0
C_2H_5	CN	10,0	123,0
C_5H_{11}	CN	17,8	126,4
C_6H_{10}	CN	0,4	149,9
CH_3	COOH	10,9	142,4

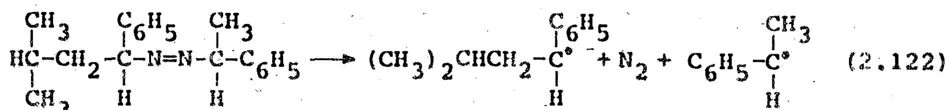
T a b e l a 2.20

Szybkość rozpadu inicjatorów a szybkość polimeryzacji pod ich wpływem roztworu styrenu o stężeniu 3,4 mol/dm^3 w etylobenzenie w temp. 373 K

Inicjator [wzór (2.117)] z podstawnikami			$k \cdot 10^5$, s^{-1}	Konwersja styrenu do polimeru po 14 h, %
R_1	R_2	X		
C_6H_5	C_2H_5	H	2,35	9,5
C_6H_5	CH_3	H	5,45	14,0
$CH_3-C_6H_4$	CH_3	H	5,90	15,5
$CH_3-O-C_6H_4$	CH_3	H	7,15	17,8
$(CH_3)_2-CH-CH_2$	C_6H_5	H	7,60	18,8

W tabeli 2.20 przedstawiono wyniki inicjowania polimeryzacji styrenu za pomocą inicjatorów o różnej szybkości rozpadu. Widoczna jest bezpośrednia zależność szybkości polimeryzacji od szybkości rozpadu inicjatora.

Oczywiście, w przypadku użycia inicjatorów mających różne podstawniki po każdej stronie grupy azowej, w wyniku rozpadu inicjatora powstają również mieszane rodniki, np.:



Fakt ten zwiększa liczbę możliwych ubocznych przekształceń rodników, a także może przyczynić się do częściowego tylko wykorzystania inicjatora, jeśli monomer będzie selektywnie najchętniej reagował z jednym tylko typem rodnika.

Największe nasilenie procesów nienormalnego lub wtórnego rozkładu inicjatora występuje w późniejszych stadiach polimeryzacji. Jest to spowodowane zmniejszeniem szybkości dyfuzji inicjatora w bardziej lepkim środowisku, jakie wytwarza się w miarę zaawansowania polimeryzacji monomeru.

2.5.3. Inicjatory redukcyjno-oksydacyjne

Inicjatory te generują rodnikowe centra w wyniku reakcji redukcyjno-oksydacyjnych. Dzięki temu proces generacji odbywa się w stosunkowo niskich temperaturach. Umożliwia to tym samym przeprowadzenie całego procesu polimeryzacji w tym zakresie temperatur, gdyż energia aktywacji procesów zainicjowania i wzrostu jest bardzo mała. Energia aktywacji tworzenia rodników tą drogą wynosi około 40 kJ/mol, kiedy w procesie termolizy wynosi 120-170 kJ/mol. Możliwy jest dobór układów inicjujących, rozkładających się w szerokim zakresie temperatur.

Następną zaletą jest rozpuszczalność w wodzie takich inicjatorów, co jest szczególnie istotne dla prowadzenia polimeryzacji emulsyjnej.

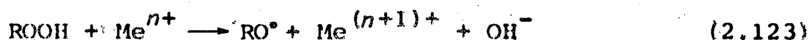
Poprzez dobór stężeń składników mieszaniny katalizującej możliwe jest łatwe regulowanie szybkości polimeryzacji.

Jako utleniacze stosuje się nadtlenki, wodorotlenki, chlorany, nadsiarczany, nadmanganiany i inne. Jako reduktory są zalecane sole metali o zmiennej wartościowości, dienole itd.

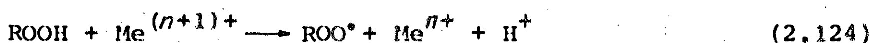
Należy zwrócić uwagę na fakt błędnego stosowania w niektórych publikacjach nazwy redoks dla całego procesu polimeryzacji. Jest to nieprawidłowe, gdyż określenie to dotyczy jedynie procesu generacji rodników inicjujących.

Występujące układy katalityczne można podzielić na trzy grupy:

1) tworzące w wyniku procesu ,,redoks'' jeden typ rodników:



$$ROOH + Me^{n+} \longrightarrow RO^{\bullet} + Me^{(n+1)+} + OH^{-} \qquad (2.123)$$



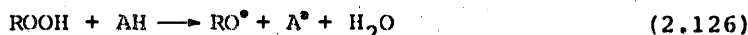
$$ROOH + Me^{(n+1)+} \longrightarrow ROO^{\bullet} + Me^{n+} + H^{+} \qquad (2.124)$$



$$RH + Me^{(n+1)+} \longrightarrow R^{\bullet} + Me^{n+} + H^{+} \qquad (2.125)$$

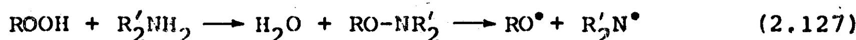
w układzie tym następuje samoregeneracja soli metalu,

2) tworzące dwa typy rodników:



$$ROOH + AH \longrightarrow RO^{\bullet} + A^{\bullet} + H_2O \qquad (2.126)$$

3) w procesie ,,redoks'' powstaje nieaktywny związek, który bardzo łatwo ulega rozpadowi do aktywnych rodników. Przykładem tego mogą być reakcje:



$$ROOH + R'_2NH_2 \longrightarrow H_2O + RO\text{-}NR'_2 \longrightarrow RO^{\bullet} + R'_2N^{\bullet} \qquad (2.127)$$



$$S_8 + AH_2 \longrightarrow A + HS_nH \longrightarrow HS^{\bullet} \qquad (2.128)$$

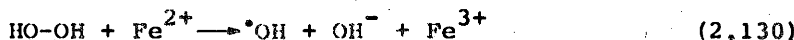
Z licznej grupy układów redoksowych do najbardziej popularnych, a zarazem i najlepiej poznanych, należy para woda utleniona-sól żelazawa.

Woda utleniona, jako wodoronadtlenek wodoru, może rozpadać się na rodniki również bez dodatku aktywatorów:



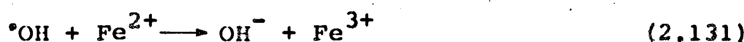
$$HO\text{-}OH \xrightarrow{\text{temp.}} 2\ OH^{\bullet} \qquad (2.129)$$

ale proces ten przebiega w stosunkowo wysokich temperaturach i wymaga specjalnych zabiegów w celu zapewnienia odpowiedniego środowiska. Natomiast w obecności równoważnej ilości aktywatora, np. soli żelazawej, rozpad wody utlenionej przebiega już w temperaturze pokojowej zgodnie z równaniem reakcji:



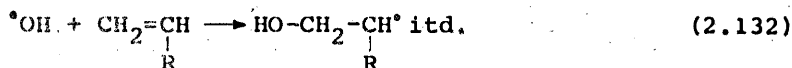
$$HO\text{-}OH + Fe^{2+} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} + Fe^{3+} \qquad (2.130)$$

Obok rodnika hydroksylowego powstaje jon hydroksylowy. Powstały rodnik hydroksylowy może ulec redukcji pod działaniem następnych jonów Fe^{2+}:



$${}^{\bullet}OH + Fe^{2+} \longrightarrow OH^{-} + Fe^{3+} \qquad (2.131)$$

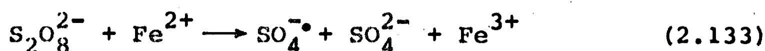
Jednakże w obecności w środowisku reakcji nienasyconych monomerów przede wszystkim nastąpi reakcja rodnika hydroksylowego z monomerem:



$$^{\bullet}OH + CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow HO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH^{\bullet}}} \text{ itd.} \qquad (2.132)$$

Spowoduje to zainicjowanie łańcucha polimeryzacji rodnikowej tego monomeru.

Ważnym dla polimeryzacji emulsyjnej jest układ redoksowy nadsiarczan-sole żelazawe. Działanie tego układu jest podobne do przedstawionych poprzednio reakcji nadtlenku wodoru:



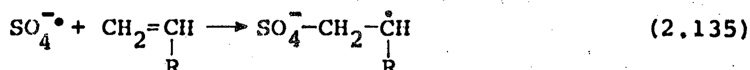
$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{2-} + Fe^{3+} \qquad (2.133)$$

W wyniku reakcji powstaje jon siarczanowy oraz rodnikojon sulfonowy, co jest swojego rodzaju ewenementem. Rodnikojon sulfonowy w środowisku wodnym reaguje z wodą, wytwarzając rodnik hydroksylowy:



$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \longrightarrow HSO_4^{-} + ^{\bullet}OH \qquad (2.134)$$

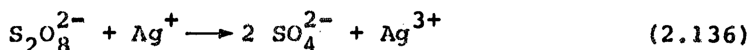
który dopiero reaguje z monomerem, jak w reakcji (2.132). Możliwa jest również reakcja rodnikojonu wprost z monomerem:



$$SO_4^{-\bullet} + CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow SO_4^{-}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\bullet}{C}H}} \qquad (2.135)$$

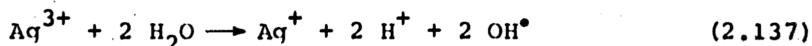
W efekcie powstaje rodnikojon monomeru, zdolny w odpowiednich warunkach do dalszych przegrupowań i reakcji.

Interesujące jest użycie jonów srebrowych do aktywacji rozpadu nadsiarczanów, co przedstawia równanie reakcji:



$$S_2O_8^{2-} + Ag^{+} \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} + Ag^{3+} \qquad (2.136)$$

W wyniku utlenienia jonu srebrowego jonem nadsiarczanowym powstaje nietrwała sól srebra trójwartościowego. Pod wpływem wody jon Ag^{3+} redukuje się z powrotem do Ag^{+}, woda zaś wytwarza rodniki hydroksylowe zdolne do inicjowania polimeryzacji rodnikowej [równ. (2.132)]:



$$Ag^{3+} + 2\ H_2O \longrightarrow Ag^{+} + 2\ H^{+} + 2\ OH^{\bullet} \qquad (2.137)$$

Sole metali o zmiennej wartościowości, w sposób podobny do wyżej przedstawionego, mogą aktywować rozpad również innych inicjatorów, jak nadtlenki czy wodoronadtlenki:

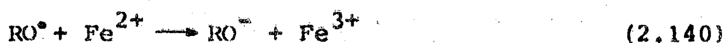


$$R{-}O{-}O{-}R + Fe^{2+} \longrightarrow RO^{-} + RO^{\bullet} + Fe^{3+} \qquad (2.138)$$

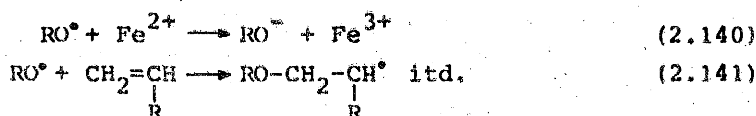


$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}H + Fe^{2+} \longrightarrow OH^{-} + RO^{\bullet} + Fe^{3+} \qquad (2.139)$$

Powstały rodnik może reagować z solą żelazawą lub, w obecności monomeru, może inicjować polimeryzację:

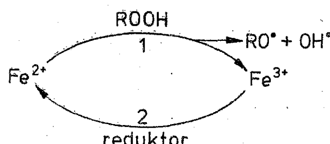


$$RO^{\bullet} + Fe^{2+} \longrightarrow RO^{-} + Fe^{3+} \qquad (2.140)$$



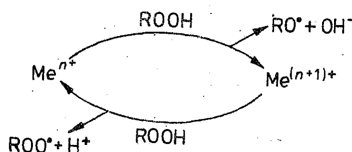
$$RO^{\bullet} + CH_2{=}\underset{\large R}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow RO\text{-}CH_2\text{-}\underset{\large R}{\underset{|}{C}}H^{\bullet} \text{ itd.} \qquad (2.141)$$

W przedstawionych procesach konieczne jest używanie stosunkowo dużych ilości soli żelazawych, które są następnie trudne do usunięcia. Znacznym postępem są tzw. układy odwracalne, w których stosuje się dodatkowo specjalny reduktor, powodujący regenerację wyjściowego katalizatora:



Jako reduktory stosuje się liczne związki, np. kwas dwuoksymaleinowy, kwas askorbinowy, glukozę, aldehyd glicerynowy.

Dzięki takiemu układowi możliwe jest obniżenie ilości stosowanej soli żelazawej do 0,1-0,001 mol/mol. Wpływa to nie tylko na czystość produktu, ale i na eliminację reakcji ubocznych. Trzeba nadmienić, że obecność w tworzywie domieszek takich soli przyspiesza procesy starzenia. Podobne układy odwracalne mogą być stosowane również w środowiskach bezwodnych. Zamiast reduktorów organicznych mogą być też stosowane specjalne dodatki metali o zmiennej wartościowości, jak Co, Mn, Ni itp. Dalszym rozwinięciem idei odwracalności jest zastosowanie metali, które powodują generację rodników z nadtlenków raz przez redukcję, a w następnym etapie przez utlenienie:



Stwierdzono też, że układ inicjator-sól żelazawa może być jeszcze bardziej zaktywowany nawet śladowymi dodatkami ciężkich metali, np. soli miedziowych, a także poliamin. Takie dodatki działają z kolei jak zwykłe katalizatory.

Podobnie jak sole żelazawe, aktywujące działanie wykazują sole licznych innych metali, np. Cr^{2+}, V^{2+}, Mo^{3+} lub Ti^{3+}. Można w ten sposób uzyskać rodniki nawet ze związków uprzednio nie rozkładających się na rodniki. Przedstawia to reakcja rozpadu hydroksyloaminy w środowisku kwaśnym do rodnika aminowego:

$$NH_2OH + Ti^{3+} \xrightarrow{H^+} Ti^{4+} + \dot{N}H_2 + H_2O \qquad (2.142)$$

Tak jak we wszystkich reakcjach redoksowych, dużą rolę odgrywa pH środowiska, które ma optymalną wartość dla każdego monomeru i układu katalizującego.

Rozkład nadtlenków może też być przyspieszony za pomocą mieszanych, aromatyczno-alifatycznych amin jako aktywatorów. Skomplikowany mechanizm działania takiego układu przedstawiają reakcje zachodzące między nadtlenkiem benzoilu i dwumetyloaniliną:

$$(C_6H_5COO)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5COO^{\bullet} + C_6H_5N(CH_3)_2^{+} + C_6H_5COO^{\ominus} \longrightarrow \text{[pierścień benzenowy z } N(CH_3)_2\text{]}^{\bullet} + C_6H_5COOH \longrightarrow \text{[bifenyl z dwiema grupami } N(CH_3)_2\text{]}$$

(2.143)

Interesujący jest też przykład aktywacji rozpadu czteroalkiloołowiu jonami miedzi, co stanowi katalityczny układ redukcyjno-oksydacyjny:

$$Cu^{2+} + PbR_4 \longrightarrow Cu^{+} + PbR_3 + R^{\bullet} \qquad (2.144)$$

Powstały rodnik inicjuje następnie polimeryzację, co stwierdzono na przykładzie metakrylanu metylu.

W konkluzji można stwierdzić, że w prowadzeniu polimeryzacji redoksowej używane są następujące układy katalizujące:

a) utleniacze, jak H_2O_2, nadsiarczany, nadtlenki, chlorany, a nawet cząsteczkowy tlen,

b) reduktory, np. sole żelazawe, tiosiarczany, hydrosulfit, merkaptany,

c) katalizatory, np. sole miedzi.

Możliwe jest jeszcze dalsze udoskonalenie procesu, mianowicie przez wprowadzenie do układu dodatkowego reduktora, który wytwarzające się w procesie inicjacji jony Fe^{3+} zredukuje na powrót do jonów Fe^{2+}, ponownie redukujących nadtlenek. Można w takim cyklu kołowym uzyskiwać dobre efekty przy stosunkowo niedużych dodatkach jonów żelaza do układu polimeryzującego.

Przedstawione liczne możliwości sposobów inicjowania polimeryzacji rodnikowej nie są oczywiście uniwersalnie przydatne dla każdego przypadku. Wręcz przeciwnie, dla każdego monomeru i założonych kierunków jego polimeryzacji należy dobierać odmienny układ inicjowania redoksowego. Nie ma jednak niestety opracowanych ogólnych zasad, które by posłużyły do rozwiązania tego problemu, tak że każdy z przypadków należy rozpatrywać indywidualnie.

2.5.4. Inicjatory wielofunkcyjne

Jest to nowa grupa inicjatorów otwierająca bardzo interesujące perspektywy i metody prowadzenia polimeryzacji addycyjnej. Pod względem typu grup potencjalnie czynnych rozróżnia się dzisiaj trzy zasadnicze rodzaje takich związków.

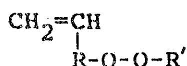
1. Inicjatory mające jeszcze inne grupy funkcyjne lub ugrupowania atomów, służące do celowego wprowadzania takich grup do początków łańcuchów:



$$XROOR'Y \longrightarrow XRO^{\bullet} + YR'O \qquad (2.145)$$

gdzie X oznacza OH, COOH, COOR, Cl, Br itp.

2. Inicjatory mające wiązanie podwójne jako drugą grupę funkcyjną:



$$CH_2{=}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle R{-}O{-}O{-}R'}{CH}$$

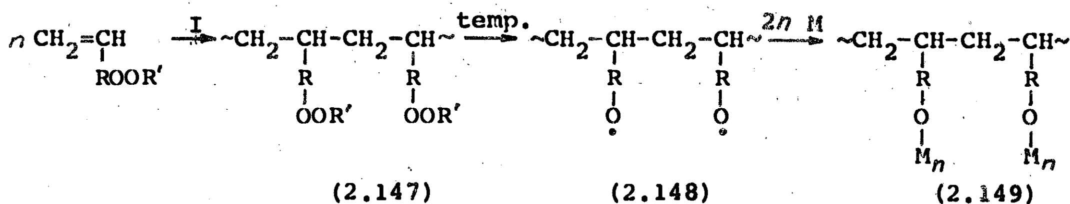
Rozróżnia się tutaj dwie zasadnicze odmiany:

a) inicjatory przeznaczone do wprowadzania tego wiazania podwójnego do końca łańcuchów (znalazło to szczególne zastosowanie w otrzymywaniu ciekłych kauczuków):



$$CH_2{=}CH{-}ROOR' \longrightarrow CH_2{=}CH{-}RO^{\bullet} + R'O^{\bullet} \xrightarrow{M} CH_2{=}CH{-}ROCH_2CH^{\bullet} \qquad (2.146)$$

b) jako incjatory wtórnego działania, tj. takie, które początkowo tworzą łańcuch polimeru, wykorzystując swe wiązanie podwójne, a inicjowanie, nazwijmy je pierwotne, jest zrealizowane za pomocą innego inicjatora, rozkładającego się w warunkach łagodniejszych od swego układu nadtlenkowego [wzór (2.147)]. Powstaje tym samym poliinicjator z grupami potencjalnie czynnymi w bocznych łańcuchach. I dopiero potem uruchamia się ugrupowania inicjujące polimer [wzór (2.148)], które mogą inicjować bardzo regularne szczepienie innych monomerów na polimerze głównym [wzór (2.149)]. Powstają wtedy najbardziej regularne struktury grzebieniowe:



(2.147) (2.148) (2.149)

3. Inicjatory wielokrotne, typowe inicjatory mające wiele potencjalnie czynnych grup rodnikogennych:



W grupie tej rozróżnia się dalej zróżnicowane odmiany, a mianowicie:

a) gdy wszystkie czynne grupy są jednego typu,

b) gdy poszczególne ugrupowania są różne, co daje możliwość wielostopniowego ich uruchamiania,

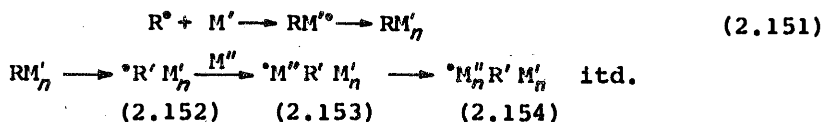
c) gdy poszczególne ugrupowania są związane wzajemną zależnością.

Są to więc zupełnie nowe perspektywy realizacji procesów polimeryzacji. W takich warunkach mechanizm procesu polimeryzacji opiera się wprawdzie na ogólnych dotychczasowych zasadach, jednakże podlega nowym układom ogólnym, zwłaszcza z powodu pojawienia się nowego typu procesu, jakim jest inicjowanie wielokrotne. Schematycznie taki proces przedstawia się następująco. Inicjator ulega pierwszemu rozkładowi do rodników zawierających dalej potencjalne ugrupowania rodnikogenne:



$$I \longrightarrow 2\,R^{\bullet} \qquad (2.150)$$

Następuje inicjowanie i powstawanie polimeru z końcami zawierającymi nadal te ugrupowania [wzór (2.151)], rozpadające się do ,,reanimowanych'' polirodników [wzór (2.152)], które dokonują reinicjowania [wzór (2.153)] i ponownie zakańczają wzrost [wzór (2.154)]:



$$R^{\bullet} + M' \longrightarrow RM'^{\bullet} \longrightarrow RM'_n \qquad (2.151)$$

$$RM'_n \longrightarrow {}^{\bullet}R'M'_n \xrightarrow{M''} {}^{\bullet}M''R'M'_n \longrightarrow {}^{\bullet}M''_nR'M'_n \quad \text{itd.}$$

(2.152) (2.153) (2.154)

Polimery te ponownie ,,ożywają'' po ponownej dysocjacji itd. Oczywiście możliwe jest tą drogą otrzymanie również kopolimerów blokowych.

Specyficzną i bardzo interesującą cechą mechanizmu takiej polimeryzacji inicjowanej wielostopniowymi inicjatorami rodnikowymi jest następujący przebieg procesu. W I stadium w czasie uruchomienia pierwszego stopnia inicjowania ustala się pewien wyjściowy stan liczby łańcuchów, które w następnych stadiach są ,,reanimowane'', tak że występuje wówczas proporcjonalność pomiędzy stopniem polimeryzacji produktu a konwersją monomeru.

2.5.5. Inicjowanie przez przeniesienie elektronu

Aktywacja monomeru drogą ,,rozsparowania'' elektronów π jest jednym z głównych sposobów realizacji tego zadania. Dotychczas rozważane były przypadki wiązania tego elektronu w jednej nowej cząsteczce razem z dawcą drugiego elektronu, rodnikiem inicjującym.

Bardzo interesującym nowym kierunkiem jest wykorzystanie reakcji, w których następuje wymiana samych niesparowanych elektronów pomiędzy monomerem i katalizatorem. W zależności od tego, czy monomer jest donorem czy akceptorem elektronu, przechodzi on w aktywną formę rodnikokationu lub rodnikoanionu:



$$M\!: + K \longrightarrow M^{\bullet +} + K^{\bullet -} \qquad (2.155)$$



$$M + K\!: \longrightarrow M^{\bullet -} + K^{\bullet +} \qquad (2.156)$$

Elementami predestynującymi monomer do określonego typu inicjowania jest wpływ podstawników, np. kationowo-rodnikowej inicjacji, a więc przenoszeniu elektronu od monomeru do katalizatora sprzyjają podstawniki o charakterze nukleofilowym oraz heteroatomy z wolną parą elektronową.

Tak zainicjowane monomery, w zależności od warunków, mogą rozwijać proces wzrostu łańcucha według różnych mechanizmów:

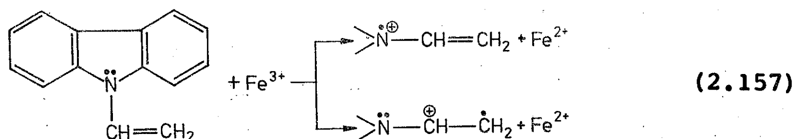
a) jonowo,

b) rodnikowo,

c) jonowo-rodnikowo.

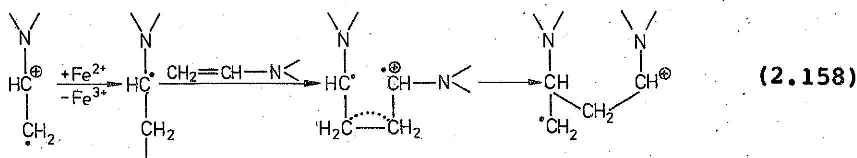
Akceptorami takich reakcji mogą być związki organiczne i nieorganiczne. W równaniu reakcji (2.157) użyty jest metal o zmiennej wartościowości, który powoduje aktywację 9-winylokarbazolu.

1. Inicjowanie:



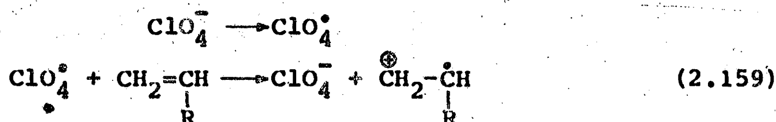
(2.157)

2. Wzrost łańcucha:



(2.158)

W podobny sposób przebiega przeniesienie elektronów do innych akceptorów, np. do rodników:



$$ClO_4^- \longrightarrow ClO_4^\bullet$$

$$ClO_4^\bullet + CH_2{=}\underset{R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow ClO_4^- + \overset{\oplus}{C}H_2{-}\underset{R}{\underset{|}{\dot{C}H}} \quad (2.159)$$

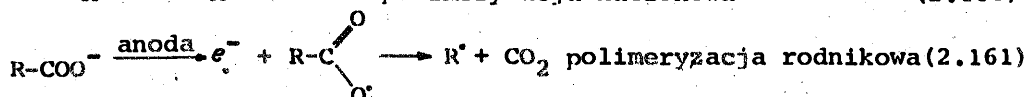
2.5.6. Elektrochemiczne inicjowanie polimeryzacji

Procesem inicjowania podobnym do omówionego w p. 2.5.5 jest proces elektrolizy. Na poszczególnych elektrodach następuje tam również wymiana elektronu z monomerami. Tym samym w procesie anodowym następuje przeniesienie elektronu z monomeru do anody, prowadzące do powstania kationu [wzór (2.160)], a często i rodnika [wzór (2.161)] zapoczątkowującego polimeryzację.

Anodowe utlenianie:



$$M \xrightarrow{anoda} M^+ + C^- \quad \text{polimeryzacja kationowa} \quad (2.160)$$



$$R{-}COO^- \xrightarrow{anoda} e^- + R{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O^\bullet} \longrightarrow R^\bullet + CO_2 \quad \text{polimeryzacja rodnikowa} \quad (2.161)$$

Szczególnie interesującym przykładem jest anodowa polimeryzacja czterofluoroetylenu. Polimeryzacja inicjowana nadtlenkami przebiega w temp. 380 K i pod ciśnieniem 10 kPa (100 atm). Natomiast polimeryzacja inicjowana elektrochemicznie przebiega pod normalnym ciśnieniem i w temperaturze nawet poniżej 273 K. Zawdzięcza się to jednak specyficznemu inicjowaniu, które przebiega w wyniku rozkładu fluorowodoru lub kwasu trójfluorooctowego:



$$HF \xrightarrow[-e^-]{} F^\bullet \quad (2.162)$$



$$CF_3COOH \xrightarrow[-e^-]{} CF_3^\bullet \quad (2.163)$$

Rodniki te zapoczątkowują następnie polimeryzację monomeru fluorowego:



$$CF_3^\bullet + CF_2{=}CF_2 \longrightarrow CF_3{-}CF_2{-}CF_2 \ldots \quad (2.164)$$

Katodowa redukcja. W katodowej z kolei wymianie elektronu monomer ulega zaktywowaniu na drodze redukcji. W środowisku protonogennym następuje wytworzenie rodnikowego centrum aktywnego:



$$M + e^- + H^+ \longrightarrow HM^\bullet \quad (2.165)$$



$$H^+ + e^- \longrightarrow H^\bullet \quad (2.166)$$

a w pozostałym - anionowego:



$$M + e^- \longrightarrow M^{\bullet -} \longrightarrow {}^-M\text{-}M^- \qquad (2.167)$$

Powoduje to następnie rozwinięcie rodnikowej lub anionowej polimeryzacji monomeru.

2.6. INHIBITORY

Inhibitorem jest związek, który gasi centra aktywne polireakcji. Dotyczy to zarówno rodników małocząsteczkowych jak i wielkocząsteczkowych:

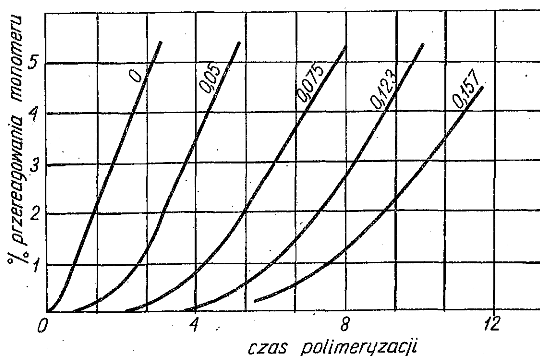


$$R^{\bullet} + AB \longrightarrow RA + B^{\bullet} \qquad (2.168)$$

Inhibitor może więc gasić rodniki powstałe nawet wprost z inicjatora. W przypadku odpowiednio małej aktywności rodnika $B^{\bullet}$, kiedy nie będzie on zdolny do zainicjowania nowego łańcucha, łańcuch kinetyczny i materialny polimeryzacji zostanie na tym etapie zerwany.

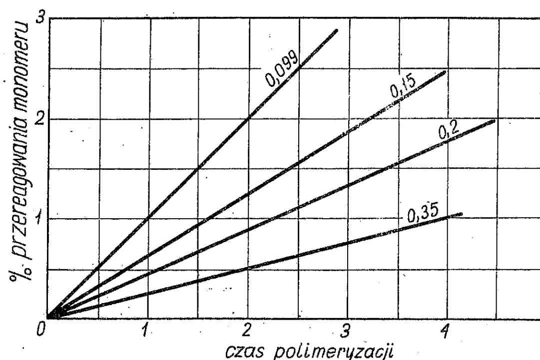
Jeśli w monomerze występują nieduże ilości inhibitora, to możliwe jest jego wyczerpanie przez powstające rodniki. Do tego momentu proces wzrostu łańcucha będzie zahamowany. Czas hamowania nazywa się okresem indukcyjnym polimeryzacji. Jeżeli inhibitor zostanie dodany do mieszaniny w trakcie polimeryzacji, to w przypadku nadmiaru rodników nastąpi tylko obniżenie ogólnej szybkości procesu.

Natomiast przy ilościach inhibitora większych od ilości istniejących lub potencjalnie możliwych punktów aktywnych, nastąpi całkowite uniemożliwienie przebiegu polimeryzacji. Ilustruje to rys. 2.11,



Rys. 2.11. Wpływ ilości (wartości w g/dm^3 podano przy krzywych) p-benzochinonu jako inhibitora na przebieg polimeryzacji styrenu w temp. 333 K w obecności 0,5 g/dm^3 azodwunitrylu kwasu izomasłowego jako inicjatora

na którym wielkość okresu indukcyjnego rośnie w miarę zwiększania w mieszaninie polimeryzacyjnej zawartości inhibitora.

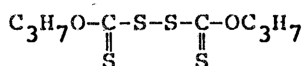


Rys. 2.12. Wpływ ilości (wartości w g/dm^3 podano przy krzywych) p-benzochinonu na fotopolimeryzację metakrylanu metylu w temp. 333 K w obecności 0,9 g/dm^3 azodwunitrylu kwasu izomasłowego jako sensybilizatora

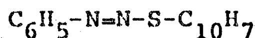
Na rysunku 2.12 przedstawiono wpływ tego samego związku na polimeryzację metakrylanu metylu. W tym przypadku okres indukcyjny nie występuje, a jedynie zmniejsza się ogólna szybkość polimeryzacji (zmiana wartości tgα, kąta nachylenia krzywych). Świadczy to, że w tym przypadku związek ten nie działa jako inhibitor, lecz zwalniacz polimeryzacji.

Z przedstawionych przykładów widać, że ten sam związek, w tym przypadku p-benzochinon, w zależności od warunków polimeryzacji i typu monomeru może być inhibitorem lub zwalniaczem szybkości reakcji.

Istnieje jeszcze trzecia grupa związków wpływających na przebieg polimeryzacji, a mianowicie r e g u l a t o r y m a s y c z ą s t e c z k o w e j. Są to związki charakteryzujące się wysoką wartością stałej szybkości reakcji przeniesienia łańcucha. W ich obecności następuje odpowiednio szybkie zrywanie rosnących łańcuchów polimeru. Można w ten sposób regulować masy cząsteczkowe otrzymywanych polimerów. Należą do nich np. dodecylomerkaptany, trzeciorzędowe merkaptany itp. Mogą to być również dwusiarczki [wzór (2.169)], dwuazotioetery [wzór (2.170)] i inne:



$$C_3H_7O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-OC_3H_7 \quad (2.169)$$



$$C_6H_5-N=N-S-C_{10}H_7 \quad (2.170)$$

Rozróżnia się więc trzy podstawowe grupy związków wpływających hamująco na polimeryzację monomerów:

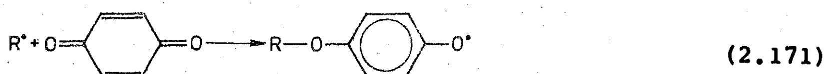
1) inhibitory,

2) zwalniacze,

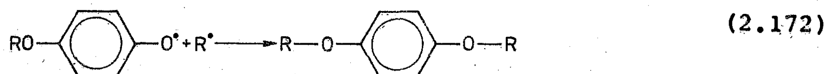
3) regulatory masy cząsteczkowej.

Każda z tych grup związków ma duże znaczenie praktyczne, gdyż za pomocą inhibitorów można zapobiegać niepożądanej, samorzutnej polimeryzacji monomerów (np. podczas magazynowania); za pomocą zwalniaczy i regulatorów można w planowy sposób wpływać na przebieg polimeryzacji.

Ogólna zasada działania inhibitorów jest podobna, jednakże poszczególne typy działają często według specyficznych warunków i mechanizmów. Stosuje się często do tego celu hydrochinon, utleniający się w obecności powietrza do *p*-benzochinonu, który dopiero działa jako inhibitor, zgodnie z równaniami reakcji:

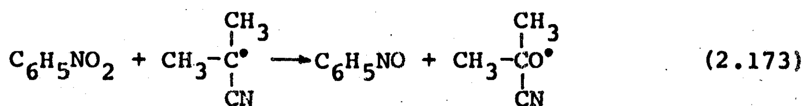


(2.171)

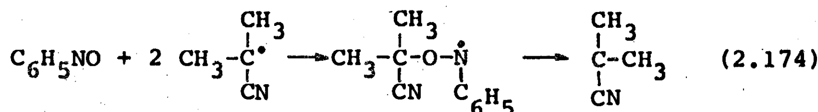


(2.172)

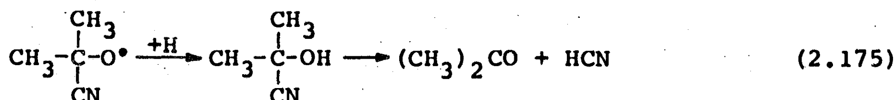
Według podobnej zasady działają również inne inhibitory, jak np. nitrobenzen:



$$C_6H_5NO_2 + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C^\bullet}} \rightarrow C_6H_5NO + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CN}{CO^\bullet}} \quad (2.173)$$



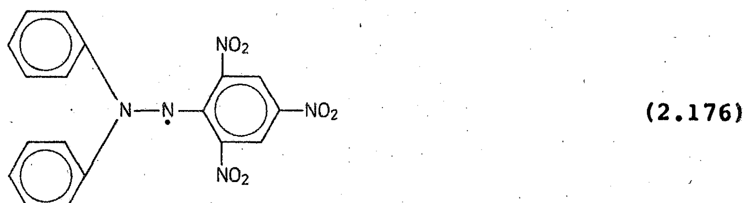
$$C_6H_5NO + 2\ CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C^\bullet}} \rightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-O-\underset{C_6H_5}{\dot{N}} \longrightarrow \overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-CH_3 \quad (2.174)$$



$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-O^\bullet \xrightarrow{+H} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CN}{C}}-OH \longrightarrow (CH_3)_2CO + HCN \quad (2.175)$$

Jak widać, procesy inhibicji często są bardzo skomplikowane.

Rolę inhibitora mogą spełniać również związki typu nieaktywnych rodników:



(2.176)

które związując rodnik inhibitora według skomplikowanego mechanizmu, całkowicie zrywają łańcuchy polimeryzacji.

Przedstawione powyżej inhibitory należą do grupy wyławiających pojedyncze rodniki i blokujących tym samym dalszy rozwój łańcucha kinetycznego polimeryzacji.

Do innego typu inhibitorów należy tlen cząsteczkowy.

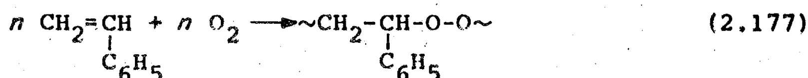
2.6.1. Wpływ tlenu na proces polimeryzacji

W zależności od warunków procesu i typu monomeru, tlen cząsteczkowy może wpływać na polimeryzację dwojako:

1) inhibitować proces (np. fotopolimeryzacji metakrylanu metylu),

2) uaktywniać proces, nawet ze zmianą kierunku reakcji.

Inhibicyjne działanie tlenu przebiega również w specyficzny sposób Najczęściej polega to na wytworzeniu kopolimerów nadtlenkowych z monomerem:



$$n\ CH_2{=}\underset{\large C_6H_5}{\underset{|}{CH}} + n\ O_2 \longrightarrow \sim CH_2{-}\underset{\large C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}O{-}O\sim \qquad (2.177)$$

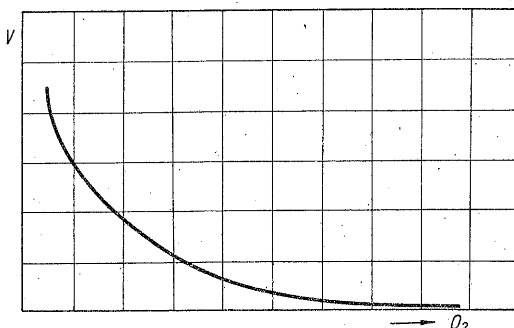
które w zależności od typu związku są stosunkowo trwałe lub rozpadają się łatwo do związków wyjściowych. Takie kopolimery nadtlenkowe o ogólnym wzorze:



$$\sim M{-}O{-}O{-}(-M{-}O{-}O{-})_n{-}M{-}O{-}O\sim \qquad (2.178)$$

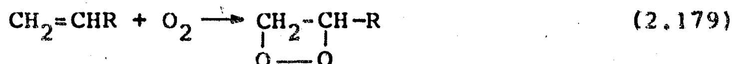
mają niskie stopnie polimeryzacji. (Związki te ostatnio nabrały praktycznego znaczenia jako polinadtlenki).

Na rysunku 2.13 przedstawiono zależność szybkości homopolimeryzacji styrenu od ilości tlenu.



Rys. 2.13. Wpływ ilości tlenu na szybkość homopolimeryzacji styrenu

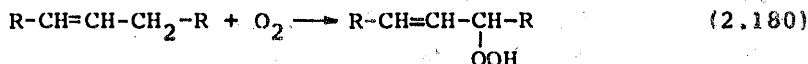
Oprócz wymienionego mechanizmu, tlen może reagować z monomerem jeszcze w inny sposób. Przyłączając się do wiązania podwójnego monomeru wytwarza układy nadtlenkowe:



$$CH_2{=}CHR + O_2 \longrightarrow \underset{O\text{---}O}{CH_2{-}CH{-}R} \qquad (2.179)$$

które łatwo rozpadają się do produktów rodnikowych i zapoczątkowują łańcuch polimeryzacji.

Tlen może też podstawiać w monomerze atomy wodoru przy atomie węgla w położeniu α do wiązania podwójnego, przez co powstaje odpowiedni wodoronadtlenek:



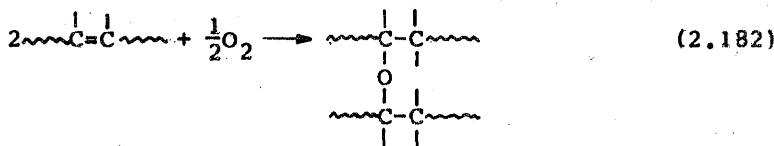
$$R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}R + O_2 \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}\underset{OOH}{\underset{|}{C}H}{-}R \qquad (2.180)$$

Taki związek jest równie nietrwały jak nadtlenkowy, w wyniku więc jego rozpadu powstają rodniki zdolne do zapoczątkowania polimeryzacji:



$$R{-}CH{=}CH{-}\underset{OOH}{\underset{|}{C}HR} \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}\underset{O^{\bullet}}{\underset{|}{C}H}{-}R + {}^{\bullet}OH \qquad (2.181)$$

Należy dodać, że tlen może w podobny sposób reagować również z polimerem, zapoczątkowując na jego łańcuchu procesy rozgałęzienia, a nawet usieciowania:



$$2\sim C{=}C\sim + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \sim C{-}C\sim \;(-O-)\; \sim C{-}C\sim \qquad (2.182)$$

Procesy te są też typowe dla mechanizmu atmosferycznego starzenia polimerów. Mogą one być katalizowane innymi związkami, np. solami metali o zmiennej wartościowości, np. kobaltu, ołowiu itp., a także fotochemicznie czy radiacyjnie.

Podobne procesy wykorzystywane są w technice, np. do tzw. powietrznego wysychania tworzyw olejowych.

2.7. WAŻNIEJSZE PARAMETRY POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

W poprzednich punktach omówiono wpływ budowy monomeru na przebieg polimeryzacji rodnikowej oraz sposób i warunki zainicjowania procesu. Bardzo istotne znaczenie mają inne parametry, przy jakich proces ten będzie realizowany.

2.7.1. Wpływ temperatury

Reakcja polimeryzacji rodnikowej powinna być prowadzona w takiej temperaturze, aby:

a) nastąpiło zainicjowanie procesu polimeryzacji,

b) proces przebiegł dostatecznie szybko,

c) uniknąć niepożądanych skutków ubocznych reakcji.

Wysokość temperatury zainicjowania polimeryzacji rodnikowej zależy od sposobu inicjowania zastosowanego w dalszym procesie. Najwyższe temperatury powinny być zastosowane przy polimeryzacji termicznej, jednakże, jak to już stwierdzono poprzednio, nie udaje się w ten sposób dostatecznie przyspieszyć procesu zainicjowania, bez uniknięcia znacznych odstępstw od prawidłowego przebiegu reakcji. Średnio wysokie temperatury stosuje się w polimeryzacji inicjowanej inicjatorami. Temperatura powinna być dostatecznie wysoka w celu uzyskania odpowiednio szybkiego rozkładu inicjatora. Wysokość temperatury powinna więc być dostosowana do indywidualnych cech inicjatora, zwłaszcza jego energii aktywacji rozpadu. Stosunkowo najniższe temperatury stosuje się przy inicjowaniu polimeryzacji fotochemicznej oraz redukcyjno-oksydacyjnej.

Dostateczna szybkość reakcji polimeryzacji może być zapewniona w stosunkowo łatwy sposób, gdy polimeryzacja monomerów nienasyconych jest procesem egzotermicznym. Energia aktywacji całego procesu polimeryzacji jest algebraiczną sumą energii aktywacji procesów cząstkowych, a szczególnie zainicjowania E_i, wzrostu łańcucha E_w oraz zerwania łańcucha E_z:

$$E = E_i/2 - (E_w - E_z/2) \qquad (2.183)$$

Ponieważ E_w dla większości monomerów wynosi około 29,1 kJ/mol, a E_z = = 12-20 J/mol i przyjmując E_i = 125 kJ/mol, więc E = 83 kJ/mol.

Odpowiada to trzykrotnemu wzrostowi szybkości polimeryzacji przy wzroście temperatury o 10 K. Najbardziej w tych warunkach ulega przyspieszeniu zainicjowanie polimeryzacji.

Logarytmując równanie Arrheniusa otrzymuje się po zróżniczkowaniu następujący wzór:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad (2.184)$$

Podstawiając zaś za sumaryczną energię aktywacji jej wartości cząstkowe oraz uwzględniając proporcjonalność $K \approx \bar{P}$, otrzymuje się zależność:

$$\frac{d \ln \bar{P}}{dT} = \frac{E_w - E_z/2 - E_i/2}{RT^2} \qquad (2.185)$$

Ponieważ w polimeryzacji rodnikowej inicjowanej inicjatorem wartość licznika jest mniejsza od zera, więc $(d \ln \bar{P})\, dT$ jest funkcją male-

jącą. Stąd średni stopień polimeryzacji maleje ze wzrostem temperatury i z tego względu należy unikać zbyt wysokich temperatur polimeryzacji. Ponadto w miarę zwiększania temperatury polimeryzacji wzrasta polidyspersyjność stopnia polimeryzacji polimeru oraz zwiększa się liczba reakcji nieprawidłowych, np. typu „ogon do ogona'' zamiast „głowa do ogona''. Zwiększa się także prawdopodobieństwo wystąpienia reakcji ubocznych, jak destrukcji, degradacji, rozgałęzienia lub nawet usieciowania polimeru.

Dla fotopolimeryzacji, gdzie E_i jest bliskie zeru, wzór (2.185) przyjmuje postać:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_w - E_z/2}{RT^2} \tag{2.186}$$

Licznik ułamka prawej strony równania jest tym razem większy od zera i funkcja jest rosnąca ze wzrostem temperatury. Jednakże należy wystrzegać się nadmiernego podwyższania temperatury procesu, gdyż mogą wówczas ulec zbytniemu przyspieszeniu również reakcje uboczne.

Ponadto w wyższych temperaturach wzrasta niewspółmiernie szybkość przeniesienia łańcucha, co niekorzystnie odbija się na produkcie polimeryzacji inicjowanej.

Powyższe spostrzeżenia i wnioski ilustrują dobrze wyniki tab. 2.21.

T a b e l a 2.21

Wpływ temperatury na czas polimeryzacji styrenu oraz jego masę cząsteczkową przy inicjowaniu nadtlenkiem benzoilu

Temperatura polimeryzacji, K	Czas reakcji	Średnia masa cząsteczkowa polimeru
293	1 r.	550 000
393	2 h	167 000

2.7.2. Wpływ typu i ilości inicjatora

Szybkość polimeryzacji zależy od pierwiastka kwadratowego ze stężenia inicjatora, a odwrotnie do tej wielkości jest proporcjonalny średni stopień polimeryzacji.

Jednakże dla każdego typu monomeru różne inicjatory działają z różną szybkością. Przedstawia to tab. 2.22.

Tabela 2.22

Względna szybkość polimeryzacji monomerów w obecności 1% inicjatora

Inicjator	Względna szybkość dla monomeru		
	butadien	styren	akrylonitryl
Nadtlenek benzoilu	1	500	100 000
Azodwunitryl kwasu izomasłowego	1	3	25

2.7.3. Wpływ stężenia monomeru

W miarę zmniejszania się stężenia monomeru zmniejsza się szybkość polimeryzacji i masa cząsteczkowa produktu, a dodatkowe zmniejszenie średniej masy cząsteczkowej polimeru wynika ze wzrostu szybkości przeniesienia łańcucha na rozpuszczalnik.

Ważny jest też typ rozpuszczalnika, gdyż w różny sposób poszczególne rozpuszczalniki zachowują się w trakcie polimeryzacji.

2.7.4. Wpływ ciśnienia

Przy ciśnieniach przekraczających 10^8 Pa (10^3 atm) występuje wyraźny jego wpływ na zwiększenie szybkości polimeryzacji i średniej masy cząsteczkowej. Ze wzrostem ciśnienia stała szybkości wzrostu łańcucha rośnie, a zerwania - maleje.

Odpowiednio wysokie ciśnienia polimeryzacji mogą również wpływać korzystnie na regularność struktury przestrzennej powstającego polimeru.

3. POLIMERYZACJA JONOWA

3.1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

Gęstość chmur elektronowych może być także przemieszczana niesymetrycznie, co prowadzi do określonej polaryzacji cząsteczki monomeru. Polaryzacja monomeru może nastąpić pod wpływem:

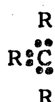
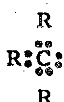
a) podstawników,

b) katalizatorów,

c) współkatalizatorów,

d) rozpuszczalników.

W efekcie wytwarzają się na obydwu końcach nienasyconej części monomeru dwa jonowe atomy węgla, a mianowicie karbokation [wzór (3.1)] i karboanion [wzór (3.2)]:

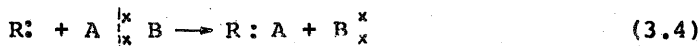



(3.1) (3.2)

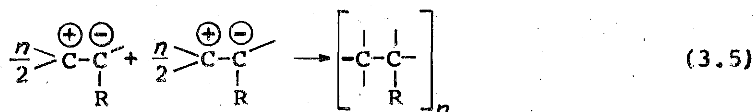
Każdy z tych układów elektronowych charakteryzuje się dużą reaktywnością. Karbokation ma sekstet elektronowy, a więc wykazuje skłonność do procesów elektrofilowych:



Karboanion ma wolną parę elektronową, przez co charakteryzuje się dążnością do reakcji nukleofilowych w celu zapełnienia czwartego wiązania kowalencyjnego:



Spolaryzowany monomer jest dwufunkcyjny. Poszczególne jego cząsteczki mogą reagować z sobą różnoimiennymi końcami. Proces taki nazywa się p o l i m e r y z a c j ą j o n o w ą i schematycznie może być przedstawiony następująco:



Jest to jednak schemat znacznie uproszczony, gdyż w rzeczywistości proces polimeryzacji jonowej jest bardziej skomplikowany. Wynika to już z samego faktu trudności w otrzymaniu i utrzymaniu tak skrajnej struktury elektronowej. Reakcje przebiegające przez reagowanie wolnych jonów w zasadzie należą do rzadkości. Najczęściej występują procesy kryptojonowe, a nawet o mechanizmie pośrednim - mieszanym, tj. kryptorodnikowo-kryptojonowe.

3.1.1. Wpływ budowy monomeru

Istotnym problemem jest więc możliwość zróżnicowania monomerów pod kątem ich tendencji do polimeryzacji rodnikowej lub jonowej. Wielu autorów dzieli nawet monomery na:

Tabela 3.1

Wpływ budowy na tendencję monomeru do polimeryzacji według mechanizmu rodnikowego i jonowego

W ogóle nie polimeryzuje	Tylko rodnikowego	Zarówno rodnikowego jak i jonowego	Tylko jonowego
CH=CH, CO–O–CO (pierścień) Bezwodnik kwasu maleinowego	$CH_2=CH_2$ etylen	$CH_2=CH-C_6H_5$ styren	$CH_2=CH-CH_3$ propylen
$Cl_2C=CCl_2$ Czterochloroetylen	$CH_2=CH-Cl$ chlorek winylu	$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadien	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$ izobutylen
	$CH_2=CCl_2$ chlorek winilidenu	(wzór) N – CH = CH_2 N-winylokarbazol	$CH_2=C(C_6H_5)-CH_3$ α-metylostyren
	$CH_2=CHOCOR$ estry winylowe		$CH_2=CHOR$ etery winylowe
	$CH_2=CHCOOR$ akrylany		

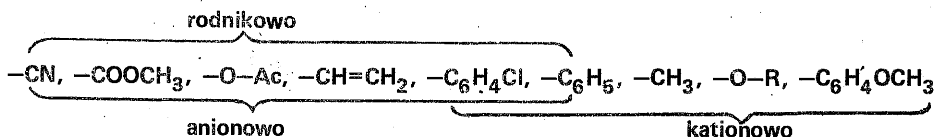
a) zdolne do polimeryzacji wyłącznie według jednego mechanizmu - bez względu na warunki,

b) zdolne do polimeryzacji według różnych mechanizmów w zależności od warunków.

Taki sposób sklasyfikowania przedstawia tab. 3.1. Jednakże najnowsze poglądy nie mają takich ostrych rozgraniczeń. Z jednej bowiem strony specyficzny wpływ podstawników przy atomach węgla połączonych z sobą wiązaniem podwójnym nie jest tak krańcowo predestynujący, jak to się początkowo wydawało, z drugiej zaś strony nie występują zbyt ostre granice między rodnikowym a jonowym mechanizmem reagowania.

Stwierdzenia te znalazły sprawdzian praktyczny. W miarę opracowywania specjalnych metod polimeryzacji, zrealizowano polimeryzację nawet najbardziej opornych monomerów. Jak na razie nie udało się przeprowadzić rodnikowej polimeryzacji izobutylenu, udało sie natomiast przeprowadzić polimeryzację rodnikową α-metylostyrenu, który dotychczas był uważany za typowy przykład monomeru polimeryzującego wyłącznie na drodze jonowej.

Z powyższych przykładów i rozważań wynika, że wpływ podstawników w monomerze nie jest skrajnie predestynujący. Poszczególne typy podstawników w monomerze powodują jedynie uprzywilejowanie określo-



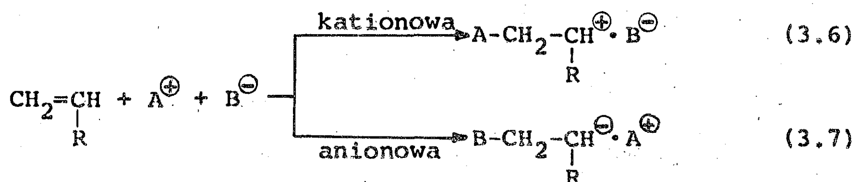
Rys. 3.1. Wpływ podstawnika X w monomerze typu $CH_2{=}CHX$ na jego tendencję do polimeryzowania głównie według danego mechanizmu

nych mechanizmów polimeryzowania, nie wykluczając innych. Rysunek 3.1 przedstawia podstawniki X przy nienasyconym atomie węgla monomeru uszeregowane na podstawie ich wpływu na tendencję do polimeryzacji monomeru, według głównie uprzywilejowanych mechanizmów polimeryzacji. Poszczególne typy podstawników zwiększają szybkość i prawdopodobieństwo najlepszego przebiegu zainicjowania i polimeryzacji według danego mechanizmu. Jedne z nich, ułatwiające przyłączenie elektrofilowe, np. grupy alkilowe, sprzyjają zainicjowaniu kationowemu. Inne grupy, jak cyjanowa, winylowa, przyciągają elektrony,

sprzyjając nukleofilowym przyłączeniom, predestynują monomer przede wszystkim do anionowej polimeryzacji.

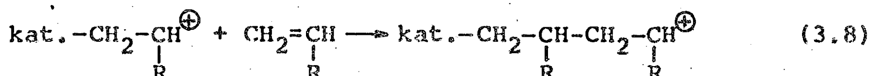
3.1.2. Wpływ katalizatorów

W mechanizmie rodnikowego zainicjowania przyłączenie się rodnika inicjatora do monomeru powoduje swojego rodzaju utrwalenie stanu rozdzielenia homolitycznego elektronów π monomeru, gdyż wskutek związania jednego z nich, drugi pozostaje niesparowany. Podobnie można przedstawić mechanizm polimeryzacji jonowej. Rolę czynnika utrwalającego ładunek na cząsteczce monomeru spełnia tym razem odpowiedni katalizator:

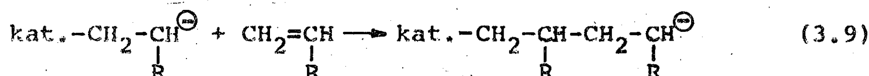


gdzie $A^{\oplus}$ - kationowa część katalizatora, $B^{\ominus}$ - anionowa część katalizatora.

W schemacie (3.6) elektrododatni katalizator przyłącza się do monomeru, wiążąc jego dwa elektrony π, przez co następuje wytworzenie ładunku dodatniego na końcu nowej cząsteczki. Cząsteczka ta, jako kation, może następnie przyłączyć dalsze cząsteczki monomeru, przyczyniając się do ich polaryzacji i rozwijając łańcuch o stale występującym na końcu ładunku dodatnim. Proces taki nazywa się p o l i m e r y z a c j ą k a t i o n o w ą i przedstawia się schematycznie następująco:

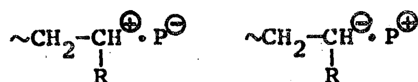


Natomiast katalizator elektroujemny [równ. (3.7)] przyłącza się do monomeru pozostawiając jego parę elektronów π nienaruszoną, ale w pozycji zdelokalizowanej, co powoduje utrwalenie ładunku ujemnego monomeru. Taki związek przyłącza następnie cząsteczki monomeru według mechanizmu anionowego, skąd wywodzi sie nazwa p o l i m e r y z a c j i a n i o n o w e j; przedstawia to schemat:



Ogólną zasadą polimeryzacji jonowej jest to, że nie biorący bezpośredniego udziału w reakcji z monomerem przeciwjon z pary jonowej

katalizatora nie pozostaje jednostką nieczynną. Towarzyszy on aktywnemu końcowi łańcucha w czasie jego wzrostu. W ten sposób, znajdujący się w bezpośredniej bliskości aktywnego końca jon, tzw. p r z e c i w j o n P [w polimeryzacji kationowej anion - wzór (3.10), a w anionowej kation - wzór (3.11)], wpływa na przebieg rozwoju łańcucha:



(3.10) (3.11)

W polimeryzacji rodnikowej inicjator ma wpływ jedynie w etapie inicjowania. W polimeryzacji jonowej katalizator wpływa na przebieg procesu dwojako:

a) przy inicjowaniu procesu - głównie za pomocą katalizatora,

b) przy wzroście łańcucha i jego zerwaniu - za pomocą przeciwjonu, wpływając na szybkość a często i przebieg poszczególnych reakcji.

Polimeryzacja jonowa może być również zainicjowana radiacyjnie, zwłaszcza w niskich temperaturach i w rozpuszczalnikach o silnych właściwościach solwatujących. Również wpływy adsorpcyjne powierzchni ciał stałych mogą być ośrodkiem stabilizacji jonów monomeru i doprowadzić tym samym do zainicjowania polimeryzacji jonowej. Znane są przypadki zainicjowania polimeryzacji jonowej np. przez ściany reaktora. Proces polimeryzacji może też przebiegać według dwóch mechanizmów jednocześnie - rodnikowego i jonowego, jeżeli tylko będzie prowadzony w odpowiednio niskiej temperaturze, np. 273 K.

Oddzielną grupę mechanizmów stanowią procesy polimeryzacji monomerów mających wolne orbitale elektronowe z niskim poziomem energetycznym, np. butadien, styren, akrylonitryl. Monomery takie mogą polimeryzować według mechanizmu przejścia elektronu, w wyniku czego powstają rodnikojony (będzie o tym mowa dalej). Podobnie może polimeryzować np. tlenek etylenu czy cykliczne siloksany.

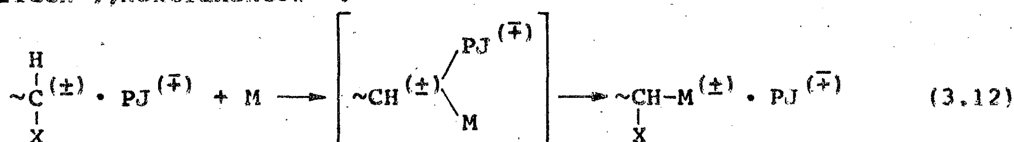
Częstym przypadkiem w polimeryzacji jonowej jest przejście przez układ tzw. kompleksów π monomeru z katalizatorem. Taki kompleks reaguje z następnymi cząsteczkami monomeru rozwijając łańcuch polimeryzacji.

Często w osobną grupę ujmuje się katalizatory kompleksowe koordynacyjne, chociaż najczęściej proces pod ich wpływem przebiega w sposób jonowy.

W zależności od rozpuszczalności katalizatora w środowisku reakcji, polimeryzacja jonowa może być prowadzona w środowisku homogenicznym (jednorodnym) lub heterogenicznym.

3.1.3. Zdolność monomerów do polimeryzacji jonowej

W porównaniu z aktywacją rodnikową, skłonność do polaryzacji monomeru jest procesem mniej jednoznacznym. Taka polaryzacja może być spowodowana wieloma czynnikami, z których każdy działa w specyficzny sposób. Również produkty aktywacji nie są we wszystkich przypadkach jednakowe, nawet nieraz dla tego samego monomeru. Dodatkowym problemem jest bezpośrednie uczestnictwo w procesie budowy, rozwijanie centrum aktywnego przeciwnej jonowo części inicjatora jonowego, zwanej p r z e c i w j o n e m, a także ewentualnie rozpuszczalnika lub innych dodatków. W procesie wzrostu uczestniczy więc co najmniej trzech „kontrahentów":



$$\sim\underset{X}{\overset{H}{C}}{}^{(\pm)}\cdot PJ^{(\mp)} + M \longrightarrow \left[\sim CH^{(\pm)}\begin{matrix} PJ^{(\mp)} \\ M \end{matrix}\right] \longrightarrow \sim\underset{X}{CH}\text{-}M^{(\pm)}\cdot PJ^{(\mp)} \qquad (3.12)$$

Ponieważ dochodzi jeszcze rozpuszczalnik, który może w różnym stopniu solwatować same jony, całe pary jonowe, a nawet zespoły asocjatów par jonowych - i to zarówno powstającego centrum aktywnego jak i rosnącego czy gasnącego - widać, jak wiele możliwych kombinacji odmian aktywnych zespołów może wystąpić nawet dla tego samego zestawu. A przecież zestawy te mogą być różne, poczynając od anionowej i kationowej części inicjatora czy katalizatora jonowego, a kończąc na tzw. kokatalizatorach. Istotnym też czynnikiem jest, czy dany etap przebiega na wolnych lub rozdzielonych parach jonowych czy na wolnych jonach. Możliwe jest ponadto przeprowadzenie monomeru w stan aktywny, na drodze koordynacyjnego połączenia z katalizatorem, prowadzące do wytworzenia aktywnego dipolu z aktywną nukleofilową składową i złożoną orbitalowo-elektronową struktura drugiej części dipolu.

Stąd też klasyfikacja procesów jonowych na kationowe, anionowe i koordynacyjne (anionowe i ewentualnie kationowe) jest oparta bardziej na względnej reaktywności centrów aktywnych niż na ich stanie. Główną więc oznaką zaliczenia reakcji do jonowych - anionowych czy kationowych - jest rząd względnej aktywności monomerów w stosunku do centrum aktywnego, nie zaś niezależność tego rzędu od stanu cen-

trum aktywnego. Wobec tak dużego zróżnicowania odmian centrum aktywnego występujących w jednym nawet procesie, wszelkie stałe, w tym i szybkości tych reakcji, mają w tym zrozumieniu charakter umowny. Dotyczy to k_w, k_z itp. Celowe jest traktowanie tych aktywności jako średnich. Stanowi to jedną z najbardziej zasadniczych różnic pomiędzy polimeryzacją jonową a rodnikową.

Rozważając ogólny problem predyspozycji monomeru do polimeryzacji anionowej czy kationowej, napotyka się na złożony zespół zagadnień. Bezwzględnie dużą rolę odgrywa elektro- lub nukleofilowy charakter podstawników. Z dużym uproszczeniem może to być wystarczające do ogólnej charakterystyki tego zagadnienia. Jednak z tak skrajnymi przypadkami jeśli już nie w ogóle, to co najmniej rzadko ma się do czynienia.

W tabeli 3.2 przedstawiono obliczone wartości pełnych ładunków atomowych ϱ oraz ich komponentów π w cząsteczkach monomerów ułożonych według malejącej skłonności do polimeryzacji anionowej, a rosnącej do kationowej. Te dane obliczeniowe tylko częściowo korelują z danymi uzyskanymi z pomiarów eksperymentalnych. Stwierdzono, że występuje pewna dosyć wyraźna korelacja jedynie między niedoborem lub nadmiarem gęstości elektronowej. Najlepiej koreluje suma pełnych ładunków ϱ grup metylowych $(\Sigma\varrho)_{CH_2}$ (kolumna 4), a także składowa π ładunku ϱ_β na węglu β - ϱ_β^π (kolumna 7). Inne korelują gorzej lub w ogóle nie korelują (kolumny 4, 6). W monomerach winylowych 1,1-dwupodstawionych występuje addytywność wpływu podstawników na charakterystyki ładunkowe. Natomiast w monomerach 1,2-dwupodstawionych miarą aktywności do polimeryzacji kationowej jest sumaryczna gęstość elektronowa na wiązaniu podwójnym (nie zaś gęstość elektronowa na orbitalu π atomu β-C monomeru).

Drugą cechą określającą reaktywność monomeru według mechanizmu jonowego jest charakterystyka ich granicznych orbitali. W procesie aktywacji pierwszej lub następnych cząsteczek monomeru następuje przepływ aktywności od centrum aktywnego do przyłączającego się monomeru. W polimeryzacji anionowej następuje przeniesienie elektronu do monomeru, a w kationowej - odsunięcie. Jest to związane z granicznymi orbitalami molekularnymi. Najkorzystniejsze jest oddalenie elektronu z górnej zajętej części orbitalu molekularnego (GZMO), a najwygodniejsze energetycznie włączenie elektronu następuje w dolnej wakansji orbitalu molekularnego (DWMO). W związku z tym na podstawie symetrii tych orbitali molekularnych można przewidywać wpływ jonizacji na trwałość wiązań w cząsteczce. Te wiązania, dla

T a b e l a 3.2

Charakterystyki ładunkowe i energetyczne obliczone dla monomerów winylowych

Monomer	$q_\alpha + q_\beta$	q_β	$(\sum q)_{CH_2}$	$(\sum q)_{CH_2CH}$	$q_\alpha^\pi + q_\beta^\pi$	q_β^π	ε-GZMO, kJ/mol	ε-DWMO, kJ/mol
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nitroetylen	+0,02	+0,01	+0,11	+0,17	+0,02	+0,08	-1298	92,1
Akrylonitryl	-0,01	-0,02	+0,02	+0,06	+0,02	+0,02	-1410	330,8
Metakrylan metylu	-0,01	+0,02	+0,08	+0,05	+0,06	+0,08	-1348	263,8
Etylen	-0,06	-0,03	0,00	-0,01	0,00	0,00	-1473	514,9
Styren	-0,04	-0,05	-0,02	-0,01	0,00	-0,02	-962	272,1
Propylen	-0,04	-0,06	-0,04	-0,08	-0,02	-0,05	-1381	481,0
Eter metylowowinylowy	+0,05	-0,12	-0,07	+0,08	-0,07	-0,011	-1281	527,5

których GZMO jest związującą przy usuwaniu elektronu, ulegają osłabieniu, a przy zapełnianiu - wzmocnieniu. Z kolei przy rozrzedzającym działaniu - odwrotnie. Graniczne orbitale molekularne takich monomerów odznaczają się symetrią orbitali π, tak że dopuszczają zarówno kationowe jak i anionowe zainicjowanie. Ponieważ orbitale $2p_z$ atomu węgla przy wiązaniu podwójnym na GZMO zawsze mają jednakowe znaki, więc po zabraniu 1 elektronu wiązanie podwójne rozpada się. Natomiast włączenie się elektronu do DWMO też powoduje osłabienie wiązania podwójnego.

Stąd można wysnuć wielce prawdopodobny wniosek, że przeniesienie elektronu przebiega tym łatwiej, im większa jest energia górnego zajętego orbitalu molekularnego, a im mniejsza - dolnego wakansowego.

Skłonność do polimeryzacji kationowej jest więc tym większa, im niższy jest potencjał jonizacji monomeru, czyli im łatwiejsze jest wyrwanie z niego elektronu. Tym samym, jeżeli ładunek w otoczeniu atomu β-C, zwłaszcza w kierunku prostopadłym do niego, będzie dodatni, wystąpi skłonność do polimeryzacji anionowej, a jeżeli będzie ujemny - skłonność do polimeryzacji kationowej.

Należy przy tym zaznaczyć, że rozmieszczenie ładunków w cząsteczce zależy też od oddziaływania na nią innych cząsteczek naładowanych i polarnych. Oddziaływania te zaś są stosunkowo mało czułe na odległości (od R^{-6} dla dyspersyjnych po kulombowskie oddziaływanie z „momentem dipolowym" od R^{-3} do R^{-2}). W tej sytuacji najłatwiej będą przebiegać procesy w ułożeniu przestrzennym o najkorzystniejszej energii.

Widać stąd, że szybkość addycji monomeru do rosnącej aktywności jonowej jest określana przede wszystkim przez stadium zbliżenia reagentów i ich wzajemnej reorientacji od położenia dogodnego energetycznie. Końcowy zaś punkt aktywny makrojonu atakuje atom β-C monomeru, prostopadle do płaszczyzny wiązania podwójnego.

Znane są jednak i przykłady odwrotne, gdzie decydującym jest stadium przeniesienia ładunku, kiedy wpływają też takie czynniki, jak stopnie solwatacji itp.

3.1.4. Znaczenie rozpuszczalników

Energia jonizacji obojętnych cząsteczek jest bardzo duża (np. dla karbokationu etylowego 816 kJ/mol). Stabilizacja ich wymaga odpowiednio niskich temperatur oraz odpowiedniej solwatacji. Najkorzyst-

niejsze rozpuszczalniki polarne nie są jednak dogodne. Stosuje się z tego względu rozpuszczalniki mało polarne, jak np. chloroform, co niekorzystnie obniża stężenie wolnych jonów na rzecz par jonowych. Wspomniano już o znacznym wpływie rozpuszczalników na cały proces od zainicjowania po zerwanie. Jest to specyficzną cechą polaryzacji jonowej. Jak duże znaczenie ma dobór rozpuszczalnika, obrazuje tab. 3.3.

Tabela 3.3

Polimeryzacja styrenu wobec etylolitu w zależności od elektronodonorowych dodatków (rozpuszczalnik - toluen)

Dodatek	Ilość dodatku, %	Ilość katalizatora, mol/dm^3	Interwał temperatury, K	E, kJ/mol	K, dm^3/(mol·s)
-	-	$3\cdot10^{-3}$	280-295	61,1	-
Eter etylowy	30	$3\cdot10^{-3}$	271-288	54,8	$2,5\cdot10^{-4}$
Dioksen	27	$8\cdot10^{-3}$	269-290	54,4	$3,7\cdot10^{-4}$
Amina	30	10^{-4}	233-273	46,9	$1,3\cdot10^{-2}$
Tetrahydrofuran,	0,6	10^{-3}	248-263	28,5	$1,2\cdot10^{-2}$
	8	10^{-3}	213-233	18,8	$24\cdot10^{-2}$
	15	10^{-3}	203-218	17,2	$44\cdot10^{-2}$

3.1.5. Ogólny mechanizm

Ogólny przebieg addycyjnej polimeryzacji jonowej jest podobny do rodnikowej. Proces przebiega łańcuchowo, na centrach aktywnych. Całość procesu składa się z takich samych okresów, a więc:

1) indukcyjnego,
2) zasadniczej polimeryzacji,
3) zakończenia polimeryzacji.

W okresie indukcyjnym są niszczone innego typu inhibitujące zanieczyszczenia, których obecność jest szczególnie niebezpieczna w polimeryzacji anionowej.

Na okres zasadniczej polimeryzacji również składają się trzy etapy:

1) inicjowania,
2) wzrostu łańcucha,
3) zerwania łańcucha.

Inicjowanie procesu polimeryzacji odbywa się albo przez przyłączenie reszt inicjatora na stałe, albo też przez czasowe związanie uaktywniające. Mamy wtedy do czynienia z typowymi katalizatorami. Często zasadnicze zainicjowanie poprzedzają procesy wytworzenia inicjatora z preinicjatora. Następnym czynnikiem kinetycznym jest szybkość dysocjacji katalizatora. W przypadku polimeryzacji koordynacyjnej wzrost łańcucha odbywa się od jego początku, a więc odwrotnie niż w innych typach polimeryzacji. Procesy te charakteryzują się szczególnie małymi, a nawet ujemnymi wartościami E_a wzrostu łańcucha (tab. 3.4). I co najważniejsze, mechanizm wzrostu łańcucha w odmianach polimeryzacji anionowej różni się tym, że stopień polimeryzacji jest funkcją stopnia konwersji monomeru.

T a b e l a 3.4

Energia aktywacji procesów jonowej polimeryzacji

Monomer	Układ katalityczny	E_a, kJ/mol
Styren	$AlCl_3$ w CH_4	5,02
Styren	$TiCl_3$–AlR_3 w heptanie	39,35
Styren	$TiCl_3$–AlR_3 w benzenie	49,40
Styren	Na-naftalen w kumelu + tetrahydrofuran	32,23
Styren	Etylolit w tetrahydrofuranie	17,16
Styren	$TiCl_4$ w obecności CCl_3COOH	-6,28
Metylostyren	$SnCl_4$–H_2O w chlorku etylu	-14,65
Metylostyren	Na-naftalen w tetrahydrofuranie	8,36
m-Metylostyren, *p*-Metylostyren	$TiCl_3$–AlR_3 w heptanie	39,35
Izobutylen	$SnCl_4$, H_2O, chlorek etylu	-31,40
Izobutylen	$TiCl_4$ w obecności CCl_3COOH	-33,49
Butadien	Na-naftalen w toluenie	31,40
Propylen	$Be(C_2H_5)_2$–α–$TiCl_3$ w heptanie	66,98
Izopren	α–$TiCl_3$–$Al(C_2H_5)_3$	54,42
Acetylen	$TiCl_4$–MeR w heptanie	29,30

Porównanie odmian polimeryzacji addycyjnej przedstawiono w tab. 3.1. Według mechanizmu jonowego polimeryzują monomery winylowe, allilowe, dienowe, a także heterocykliczne. W monomerach tych aktywność jonowa jest wytwarzana przez przemiany wiązań wielokrotnych między atomami węgla, węgla i tlenu lub azotu, a także przez zrywanie wiązań w związkach cyklicznych, jak tlenki, acetale itp.

3.2. POLIMERYZACJA KATIONOWA

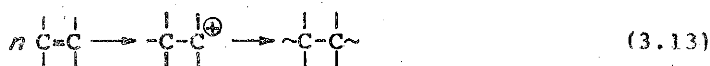
Polimeryzacja addycyjna kationowa jest odmianą polireakcji powstawania związku wielkocząsteczkowego przy użyciu kationowych centrów aktywnych. W przeważającej większości są to centra wywołane inicjatorami, do rzadkości należą układy koordynacyjno-kationowe.

T a b e l a 3.5

Kationowe centra aktywne

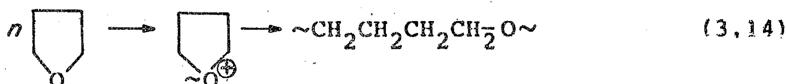
Jon	Wzór
Karboniowy	$R_3C^{\oplus}$
Karboksoniowy	$R\overset{\oplus}{O}=CR_2$
Oksoniowy	$R_3O^{\oplus}$
Tioniowy	$R_3S^{\oplus}$
Iminiowy	$R_2\overset{\oplus}{N}=CR_2$

Typowe odmiany kationowych centrów aktywnych przedstawiono w tab. 3.5. Powstawaniu takich centrów sprzyja zmniejszenie energii swobodnej układu wskutek przemiany wiązań podwójnych monomeru nienasyconego:



(3.13)

lub obniżenie naprężeń w pierścieniach:

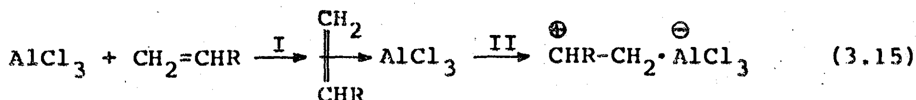


(3.14)

Jak wspomniano, zasadniczą rolę odgrywają odpowiednie katalizatory i inicjatory. Używane są do tego celu kwasy protonowe i kwasy Lewisa.

Stosowanie kwasów protonowych jest utrudnione zbyt dużą nukleofilowością ich anionów, co może prowadzić do trwałego wygaszania centrów aktywnych przez neutralizację aktywnego końca. Nawet stosowanie słabszych pod tym względem kwasów, jak H_2SO_4, $HClO_3$, prowadzi do polimerów o małych masach cząsteczkowych. Wyjątek stanowi układ $HClO_4$-styren, w którym powstające między centrum a przeciwjonem wiązanie kowalencyjne jest dostatecznie nietrwałe.

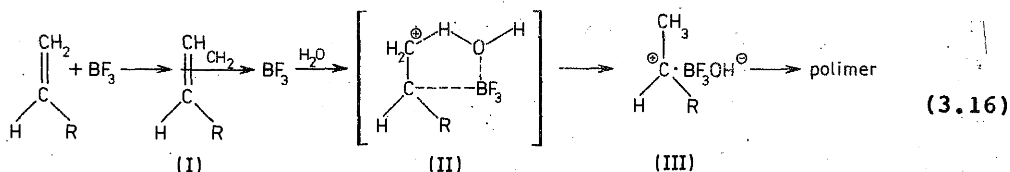
Kwasy Lewisa mają atom centralny, który z elektronami π monomeru winylowego tworzy słaby kompleks, przegrupowujący się do aktywnego łańcucha:



(3.15)

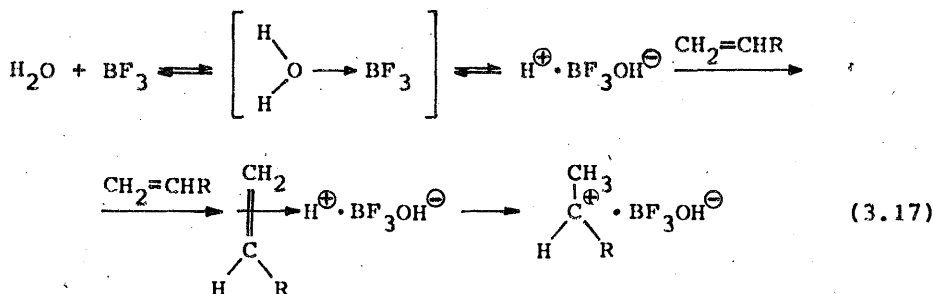
Jednakże aby mógł przebiec II etap, czyli aby nastąpiło zasadnicze zainicjowanie łańcucha, musi nastąpić przegrupowanie do izomerycznego karboanionu, co ma miejsce przy dostatecznie małej gęstości elektronowej na wiązaniu podwójnym. Jeżeli nie wystąpi jej zmniejszenie, to zainicjowanie (II etap) nie nastąpi. Stąd też tak duża zależność katalizatorów Lewisa od kokatalizatorów, gdyż tworzą wtedy kationy $H^{\oplus}$ lub $R^{\oplus}$, których niezapełnione orbitale aktywniej koordynują z elektronami π monomeru niż wakansowe orbitale kwasów Lewisa.

W obecności kokatalizatora powstały kompleks π (I) przekształca się w kompleks z udziałem kokatalizatora (II) i wtedy następuje przejście w trwały układ aktywny (III):



(3.16)

Jeśli natomiast kwas Lewisa reaguje od razu z kokatalizatorem:



(3.17)

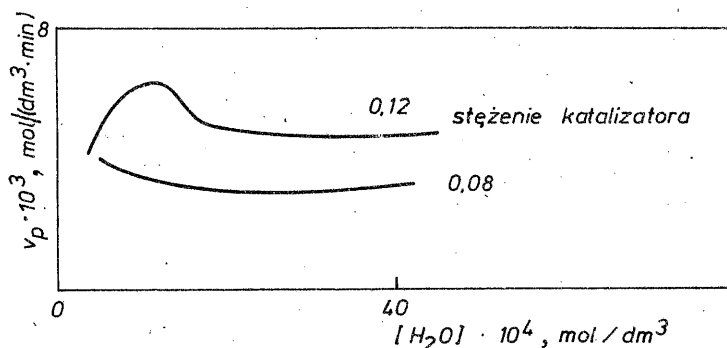
to proces zainicjowania przebiegnie tylko poprzez kompleks π.

Aprotonowe kwasy służące do inicjowania można podzielić na dwie grupy:

1) halogenki boru, galu i glinu, tj. nie mające elektronów *d* w orbitalach atomu centralnego,

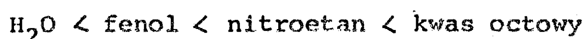
2) sole atomów mających elektrony *d*, jak np. $TiCl_4$.

Stąd pochodzi podział tych katalizatorów na szybkie i wolniejsze. Tak jak typ i ilość katalizatora, bardzo istotny jest nie tylko typ kokatalizatora, ale i jego ilość (rys. 3.2). Widać z niego ekstre-



Rys. 3.2. Zależność szybkości polimeryzacji poliizobutylenu od ilości katalizatora i wody jako kokatalizatora

malny charakter wpływu ilości kokatalizatora, np. szybkość polimeryzacji poliizobutylenu w obecności $SnCl_4$ rośnie ze wzrostem kwasowości katalizatora:

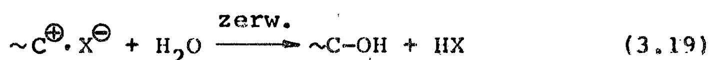


$$H_2O < \text{fenol} < \text{nitroetan} < \text{kwas octowy}$$

Konieczne jest więc ustalenie optimum w zakresie tych parametrów. Jest to tym bardziej istotne, że po przekroczeniu pewnych krytycznych dla układu ilości kokatalizatora może nastąpić zatrucie zarówno katalizatora [równ. (3.18)], jak i rosnących centrów aktywnych [równ. (3.19)]:

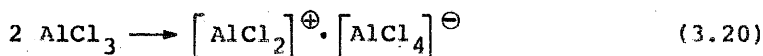


$$BF_3 + H_2O \rightleftarrows [BF_3OH]^{\ominus} \cdot H^{\oplus} \longrightarrow [H_3O]^{\oplus} \cdot [BF_3OH]^{\ominus} \qquad (3.18)$$



$$\sim C^{\oplus} \cdot X^{\ominus} + H_2O \xrightarrow{\text{zerw.}} \sim C{-}OH + HX \qquad (3.19)$$

W odpowiednich warunkach, tj. dla niepolarnych monomerów i bez takich dodatków, rolę kokatalizatora może spełnić nawet sam katalizator:



$$2\ AlCl_3 \longrightarrow [AlCl_2]^{\oplus} \cdot [AlCl_4]^{\ominus} \qquad (3.20)$$

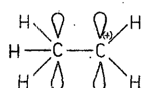
Podsumowując można stwierdzić, że szybkość inicjowania i wzrostu kationowego centrum aktywnego zależy od wielu wzajemnie wpływających czynników, a szczególnie od:

- wzrostu donorowych właściwości rozpuszczalników i anionu,
- typu przeciwjonu i rozpuszczalnika.

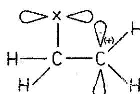
Największe szybkości kationowej polimeryzacji uzyskuje się przy radiacyjnym zainicjowaniu (brak solwatujących rozpuszczalników).

Reaktywność wolnych kationów maleje ze wzrostem długości łańcucha alkilowego oraz rzędowości (tab. 3.6).

Trzeba również uwzględnić, że poszczególne konformacje wolnego kationu różnią się stabilnością. Zależy to od stopnia przesłaniania różnych typów podstawników. Wzór (3.21) przedstawia model przykrycia „π-C-C" w monomerze winylowym, a wzór (3.22) – „σ-C-C":

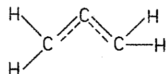


(3.21)

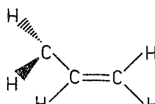


(3.22)

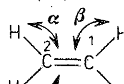
Gdy X = H, wówczas energia przemiany konformacji (3.21) w konformację (3.22) równa się zeru, czyli są to odmiany energetycznie równocenne. Natomiast gdy X = CH_3, konformacja (3.22) jest bardziej stabilna od konformacji (3.21). W monomerze allilowym układ (3.23) jest stabilniejszy niż układ (3.24):



(3.23)



(3.24)



(3.25)

Dobre porównanie między efektem inicjacji rodnikowej i kationowej przedstawiają dane tab. 3.6, obliczone na podstawie wzoru (3.25).

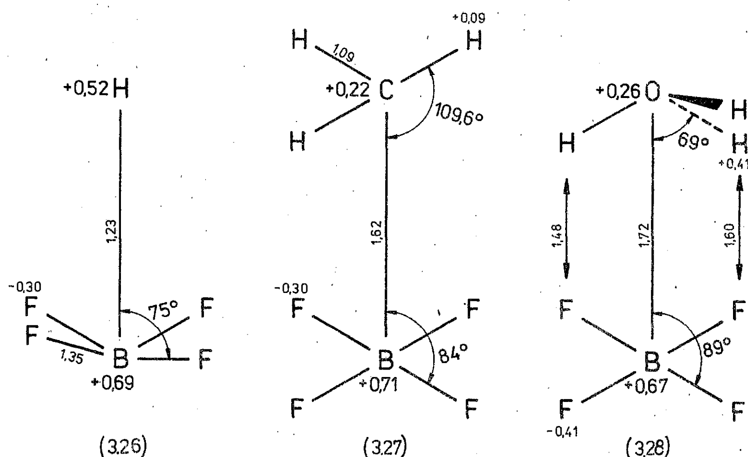
Tabela 3.6

Charakterystyka kationów obliczona metodami mechaniki kwantowej

Kation	Sumaryczny ładunek na atomie $\overset{\oplus}{C}$	Długość wiązania ⊕ C-C, pm	Energia stabilizacji, kJ/mol	Zagęszczenie orbitali $2p\left(\overset{\oplus}{C}\right)$	Średnie zagęszczenie orbitali $2p$ (C-C)
$\overset{\oplus}{C}H_3$	0,576	-	-	0	-
$CH_3\overset{\oplus}{C}H_2$	0,451	142,1	125,6	0,112	0,0748
$CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2$	0,427	143,5	-	-	-
$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$	0,428	145,2	226,9	0,186	0,0646
$CH_3CH_2-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$	0,426	145,5	-	-	-
$(CH_3)_3\overset{\oplus}{C}$	0,391	146,6	310,6	0,234	0,0565

Biorąc pod uwagę dane tab. 3.6 warto dodać, że w aktywnym centrum $C^{\oplus}$ ma tylko 0,4–0,6 sumarycznego ładunku dodatniego. W nienasyconych zaś monomerach zawierających atomy tlenu, ładunek na atomie węgla kształtuje się w granicy dolnej, a na atomie tlenu znajduje się ładunek równy od −0,1 do +0,05.

Porównanie tych dwóch odmian centrum aktywnego dobrze jest przeprowadzić na wzorach modelowych przedstawiających struktury elektronowe i wymiary geometryczne HBF_4 [wzór (3.26)], karboniowego centrum aktywnego z BF_4 jako przeciwjonem [wzór (3.27)] i oksoniowego centrum z BF_4 jako przeciwjonem [wzór (3.28)]:

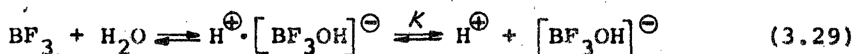


Jak widać, sumaryczne ładunki kationów $CH_3^{\oplus}$ i $H_3O^{\oplus}$ różnią się około 2 razy. Cały ładunek dodatni kationu oksoniowego skupiony jest na atomach wodoru.

3.2.1. Mechanizm polimeryzacji kationowej

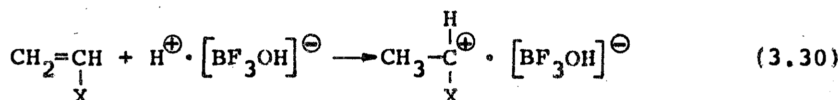
I. Inicjowanie:

a) wytwarzanie aktywnej formy inicjującej:



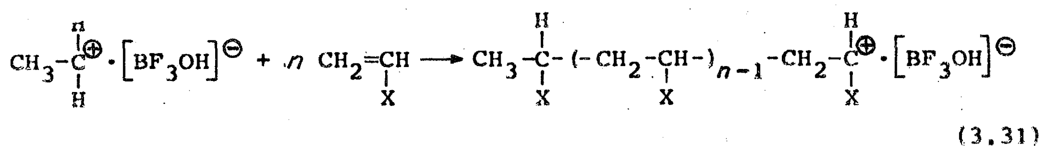
$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons H^{\oplus}\cdot[BF_3OH]^{\ominus} \overset{K}{\rightleftharpoons} H^{\oplus} + [BF_3OH]^{\ominus} \qquad (3.29)$$

b) zasadnicze inicjowanie:



$$CH_2{=}\underset{\substack{|\\X}}{CH} + H^{\oplus}\cdot[BF_3OH]^{\ominus} \longrightarrow CH_3{-}\overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\X}}{C^{\oplus}}}\cdot[BF_3OH]^{\ominus} \qquad (3.30)$$

II. Wzrost łańcucha:



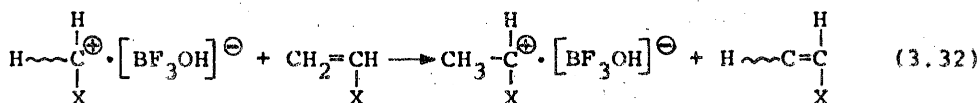
(3.31)

III. Zerwanie łańcucha:

1) materialnego

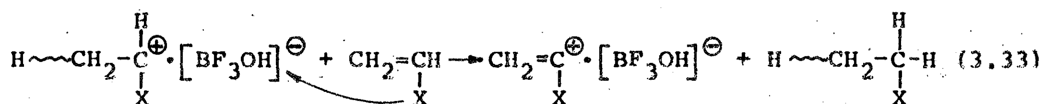
a) przez przeniesienie na monomer

- z regeneracją aktywnego centrum inicjacji:



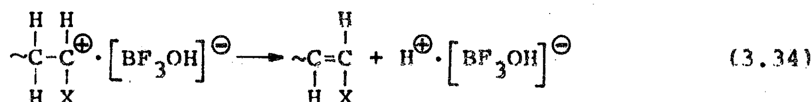
(3.32)

- z oderwaniem jonu wodorowego z monomeru i przeniesieniem do łańcucha:



(3.33)

b) przez samorzutne zerwanie - przeniesienie z łańcucha do centrum aktywnego z regeneracją centrum katalitycznego:

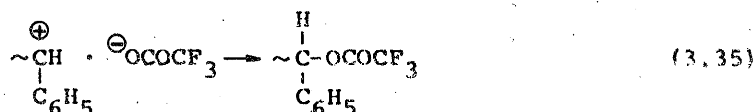


(3.34)

2) materialnego i kinetycznego

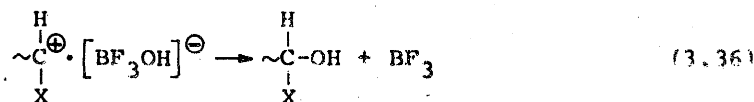
a) reakcje makrokationu z przeciwjonem z wytworzeniem wiązania kowalencyjnego

-z całym przeciwjonem (na przykładzie polistyrenu):



(3.35)

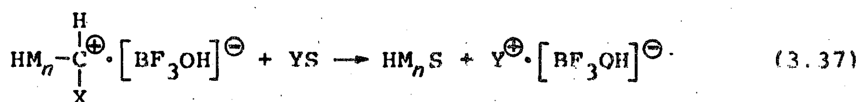
- z kokatalizatorem:



(3.36)

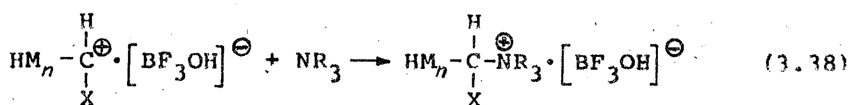
b) reakcje makrokationu z domieszkami

- rozpuszczalnikiem:

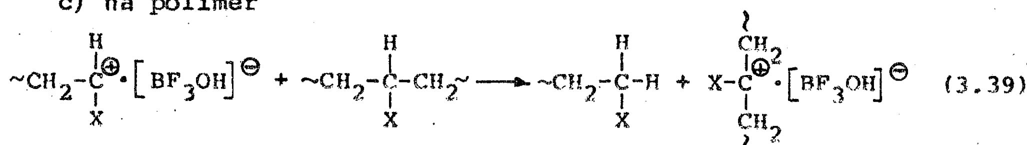


(3.37)

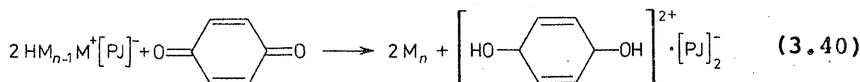
- aktywnymi domieszkami:



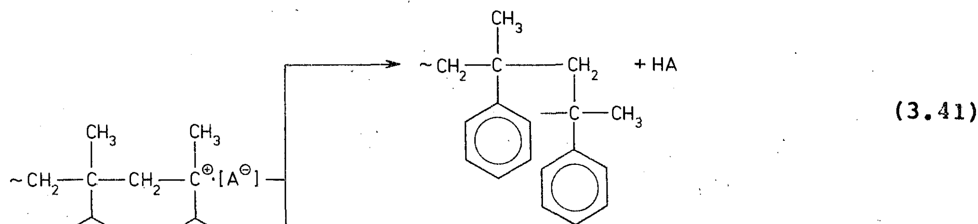
c) na polimer

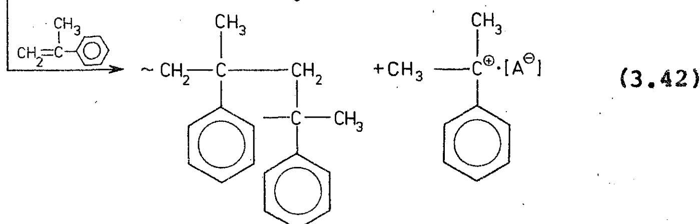


d) na inhibitory



W niektórych przypadkach w reakcjach ubocznych występują również procesy wewnętrznej cyklizacji jonowej, jak to przedstawiono na przykładzie poli-α-metylostyrenu, co powoduje zerwanie [równ. (3.41)] lub przeniesienie łańcucha [równ. (3.42)] :





Kinetykę procesu charakteryzują następujące elementarne równania:

szybkość inicjacji $v_i = k_i\,[M][kat.]$ (3.43)

szybkość wzrostu $v_w = k_w\,[M][M^+]$ (3.44)

szybkość zerwania $v_z = k\,[M^+]$ (3.45)

$$P = \frac{v_w}{v_z} = \frac{k_w\,[M]\,[M^+]}{k_z\,[M^+]} = \frac{k_w}{k_z}[M] \quad (3.46)$$

$$v_{pol} = v_i\,P = k_i\,[kat.]\,[M]^2 \quad (3.47)$$

$$v_{pol} = \text{const} \cdot [\text{kat.}] \tag{3.48}$$

W pierwszym etapie następuje wytworzenie z katalizatora i kokatalizatora zasadniczego inicjatora [wzór (3.29)]. Dobór obydwu składowych jest bardzo istotny. Z tabeli 3.7 widać, że działanie różnych katalizatorów na ten sam monomer jest skrajnie różne. Ilustrują to również dane tab. 3.8. Szybkość tworzenia się inicjatora

Tabela 3.7

Czas zakończenia polimeryzacji izobutylenu w zależności od typu katalizatora

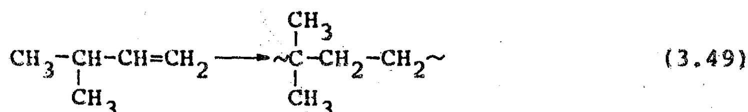
Katalizator	BF_3	$AlBr_3$	$TiCl_4$
Czas	sekundy	minuty	godziny

Tabela 3.8

Polimeryzacja izobutylenu w heksanie w temp. 195 K

Katalizator		Stężenie monomeru, %	Polimeryzacja		Średni stopień polimeryzacji produktu
typ	ilość, %		czas, min	konwersja	
BF_3	0,05	10	sekundy	100	2700
$AlBr_3$	0,05	20	1	90	2700
$TiBr_4$	1,0	30	18	50	1600
BCl_3	0,9	50	18	0,5	900
$SnCl_4$	2,5	50	50	18	200

i jego dysocjacji może w określonych warunkach rzutować na szybkość inicjowania [równ. (3.43)]. W następnym etapie, właściwego inicjowania, niektóre monomery wskutek niestabilności centrum aktywnego ulegają izomeryzacji w czasie wzrostu łańcucha:



$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH{=}CH_2 \longrightarrow \sim\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2\sim \tag{3.49}$$

Taką polimeryzację, np. 3-metylobutylenu-1, nazywa się **polimeryzacją izomeryzacyjną**.

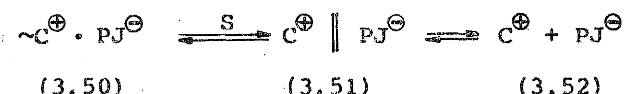
W etapie zerwania łańcucha nie następuje oczywiście proces rekombinacji makrokationów, co nie wpływa na skokowy wzrost masy cząsteczkowej i jej polidyspersyjności, jak to ma miejsce w procesie rodnikowym. Tym niemniej tak duża ilość różnych sposobów zakańczania

łańcucha, przebiegających z różnymi szybkościami i w różnym czasie, będzie również wpływać na polidyspersyjność masy cząsteczkowej. Jest ona mniejsza niż u polimerów otrzymanych według mechanizmu rodnikowego, jednakże znacznie większa niż anionowego, które często mogą być praktycznie monodyspersyjne. Również niejednorodność kompozycyjna występuje w polimerach kationowych, gdyż niektóre łańcuchy zakańczane są wiązaniem podwójnym [równ. (3.32), (3.34)], inne są nasycone [równ. (3.33), (3.40)], inne zaś, w zależności od historii przeniesienia łańcucha, mają specyficzne zakończenia od reszt przeciwjonu [równ. (3.35)], katalizatora [równ. (3.36)], rozpuszczalnika [równ. (3.37)] lub innych domieszek, jak aminy [równ. (3.38)], alkohole, kwasy organiczne, ich bezwodniki lub estry.

Specyficzne zaś przeniesienia aktywności na polimer [równ. (3.39)] może być przyczyną powstawania rozgałęzień łańcucha wskutek szczepienia. Może to doprowadzić również do usieciowania produktu. Jeszcze bardziej skomplikowane zmiany wprowadzają ewentualnie przebiegające reakcje wewnętrznej cyklizacji.

Reakcja polimeryzacji jonowej jest pierwszego rzędu [równ. (3.43)-(3.48)], a rodnikowej - połówkowego.

Rozpatrując kinetykę w świetle wpływu środowiska, konieczne jest przypomnienie, że wpływa ono na typ par jonowych występujących w danym momencie w mieszaninie reagującej. Są to głównie pary kontaktowe [wzór (3.50)], rozdzielone [wzór (3.51)], bądź wolne jony [wzór (3.52)]:



$$\sim C^{\oplus} \cdot PJ^{\ominus} \xrightarrow{S} C^{\oplus} \parallel PJ^{\ominus} \rightleftharpoons C^{\oplus} + PJ^{\ominus}$$

(3.50) (3.51) (3.52)

Warunki te wpływają też na stopień asocjacji tych odmian. Wpływa to na reaktywność poszczególnych odmian centrów aktywności. Można na tej podstawie wnieść nowe elementy do równań kinetycznych:

$$k_p = k^{\pm} + k_- K_{dys}^{1/2} [LP]^{-1/2} \qquad (3.53)$$

gdzie $k^{\pm}$ - stała szybkości wzrostu na parach jonowych, k_- - stała szybkości wzrostu na wolnych jonach, K_{dys} - stała dysocjacji par jonowych.

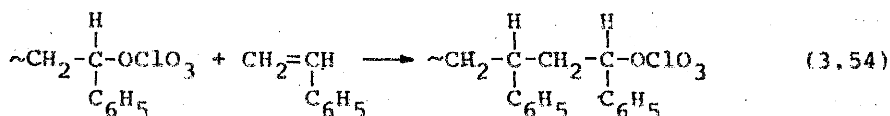
Dużą rolę odgrywa w całym procesie typ rozpuszczalnika. Im większa jest jego zdolność solwatacyjna, tym większa szybkość polimeryzacji (tab. 3.9) i stopień polimeryzacji. Uzyskuje się to zarówno dzięki wzrostowi bardziej reaktywnych wolnych jonów, jak i k_w. Podobnie wpływa przeciwjon; im jest on większy i słabiej związany z centrum, tym większa jest szybkość wzrostu łańcucha.

Tabela 3.9

Szybkość polimeryzacji kationowej styrenu w zależności od typu rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik		k_p, $dm^3/(mol \cdot s)$
typ	D	
CCl_4	2,3	0,0012
$CCl_4 : (CHCl_2)_2 = 1:4$	7,0	3,2
$(CHCl_2)_2$	9,72	17

Interesującym przypadkiem są niektóre „pary jonowe" związane z sobą wiązaniem kowalencyjnym, ale na tyle słabym, że w akcie zbliżenia monomeru dopuszcza do kolejnego wejścia monomeru do łańcucha. Jest to tzw. polimeryzacja pseudokationowa, przedstawiona na przykładzie styrenu i $HClO_4$:


(3.54)

3.2.1.1. Energetyka

Proces jest egzotermiczny. Energię aktywacji otrzymania polimeru z daną szybkością E_R lub danym średnim stopniem polimeryzacji $E_{\bar{P}_n}$ przedstawiają równania:

$$E_R = E_i + E_w - E_z \quad (3.55)$$

$$E_{\bar{P}_n} = E_w - E_z \quad (3.56)$$

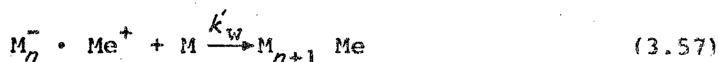
E_i oraz E_z są zawsze większe od E_w, stąd E_R jest często ujemne, a szybkość polimeryzacji rośnie ze wzrostem temperatury (są i odwrotne przypadki). Jednak szybkość polimeryzacji kationowej nie zależy tak silnie od temperatury jak szybkość polimeryzacji rodnikowej. Z kolei wobec $E_z \gg E_w$, zawsze $E_{\bar{P}_n} < 0$. A więc stopień polimeryzacji maleje ze wzrostem temperatury.

3.3. POLIMERYZACJA ANIONOWA

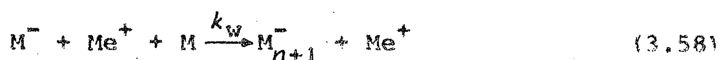
Polimeryzacja anionowa jest odmianą polireakcji tworzenia związku wielkocząsteczkowego przy udziale anionowych centrów aktywnych.

Takiej aktywacji sprzyja budowa monomeru charakteryzująca się asymetrycznym rozłożeniem gęstości elektronów π w kierunku atomu węgla związanego z podstawnikiem. Na taką polaryzację monomeru będą miały duży wpływ podstawniki ściągające elektrony. Są to m.in. grupa cyjanowa i fenylowa. Wpływ budowy na podatność do anionowego inicjowania opisano porównawczo w p. 3.2. Podobnie jak w polimeryzacji kationowej, istotną rolę odgrywa rozpuszczalnik i typ katalizatora. Cały zespół czynników, z wymienionymi włącznie, decyduje o tym, w jakim stopniu przebiega polaryzacja monomeru, jaka forma centrów aktywnych dominuje, jaka jest reaktywność zainicjowanego centrum aktywnego. Na podkreślenie zasługuje, że uczestnictwo w polimeryzacji wolnych anionów jest bezspornie wykazane, czego nie udało się dotychczas dokonać dla mechanizmu kationowego.

I tak, nawet w ośrodkach o małej polarności (o przenikalności dielektrycznej rzędu 7-10), pomimo małych stosunkowo stałych dysocjacji (najczęściej nie większych od 10^{-7}), wkład wolnych jonów w ogólną szybkość wzrostu łańcucha jest znaczny. Dla wielu monomerów stosunek stałych szybkości wzrostu łańcucha na wolnych jonach k_w do stałych szybkości wzrostu na związanych k'_w często przekracza 10^2:



$$M_n^- \cdot Me^+ + M \xrightarrow{k'_w} M_{n+1}\ Me \qquad (3.57)$$



$$M^- + Me^+ + M \xrightarrow{k_w} M_{n+1}^- + Me^+ \qquad (3.58)$$

Przykładem tego jest układ styren w THF w obecności naftalenosodu.

Są też monomery, które mają ten stosunek odwrotny, jak metakrylowe i akrylowe, a to z powodu skrajnie małych stałych dysocjacji centrum aktywnego. Wpływa na to również stopień „skoncentrowania" ujemnego ładunku na ostatnim atomie węgla centrum aktywnego. Jest on nie większy od 0,5, co jest podobne do rozkładu aktywności kationowej. Zadziwiająco mały jest w tym udział wpływu podstawników.

Jako formy katalizy przydatne są zasadniczo dwie grupy mechanizmów:

1) inicjowanie typowe, prowadzące do wydzielania się wyraźnego układu jonowego,

2) kataliza aktywacyjna, prowadząca do inicjowania polimeryzacji drogą tworzenia wiązań koordynacyjnych między monomerem a katalizatorem. Ta odmiana inicjacji jest sprawdzalna najlepiej w mechanizmie anionowym.

Spośród katalizatorów i inicjatorów pierwszej grupy na uwagę zasługują zasady, metale oraz amidki i wodorki metali. Z nich spe-

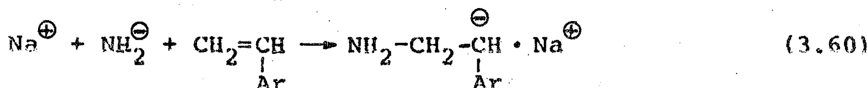
cjalną grupę stanowią układy typu naftalenosodu i naftalenolitu, ze względu na specyficzny przebieg polimeryzacji.

Typowe katalizatory zasadowe zachowują się podobnie jak w polimeryzacji kationowej. Katalizator reagując z monomerem wykorzystuje swoje elektrony do połączenia się z elektrododatnim końcem monomeru. W ten sposób na końcu łańcucha powstaje nadmiar ładunku ujemnego, co razem ze współkatalizatorem towarzyszącym punktowi aktywnemu powoduje przyłączanie się kolejnych cząstek monomeru według mechanizmu anionowego. Proces, podobnie jak poprzednie, składa się z trzech etapów: I - zainicjowanie, II - wzrost łańcucha i III - zatrzymanie wzrostu łańcucha. Przedstawia to polimeryzacja monomeru w obecności amidku sodu, prowadzona w środowisku ciekłego amoniaku [równ. (3.59)-(3.63)].

I. Inicjowanie:

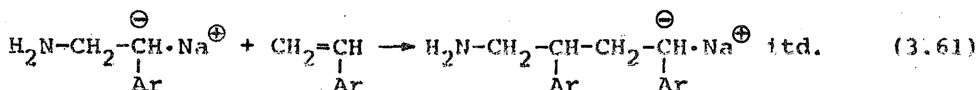


$$NaNH_2 \rightleftharpoons Na^{\oplus} + NH_2^{\ominus} \quad (3.59)$$



$$Na^{\oplus} + NH_2^{\ominus} + CH_2{=}\underset{Ar}{CH} \longrightarrow NH_2{-}CH_2{-}\underset{Ar}{\overset{\ominus}{C}H}\cdot Na^{\oplus} \quad (3.60)$$

II. Wzrost łańcucha:

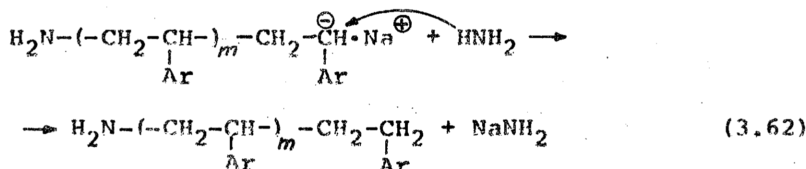


$$H_2N{-}CH_2{-}\underset{Ar}{\overset{\ominus}{C}H}\cdot Na^{\oplus} + CH_2{=}\underset{Ar}{CH} \longrightarrow H_2N{-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH}{-}CH_2{-}\underset{Ar}{\overset{\ominus}{C}H}\cdot Na^{\oplus} \text{ itd.} \quad (3.61)$$

III. Zatrzymanie wzrostu łańcucha:

a) z powodu wyczerpania monomeru,

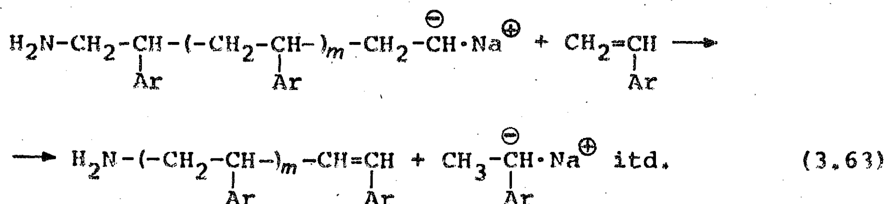
b) z powodu przeniesienia łańcucha na rozpuszczalnik:



$$H_2N{-}({-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH}{-})_m{-}CH_2{-}\underset{Ar}{\overset{\ominus}{C}H}\cdot Na^{\oplus} + HNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N{-}({-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH}{-})_m{-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH_2} + NaNH_2 \quad (3.62)$$

c) z powodu przeniesienia łańcucha na monomer:



$$H_2N{-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH}{-}({-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH}{-})_m{-}CH_2{-}\overset{\ominus}{C}H\cdot Na^{\oplus} + CH_2{=}\underset{Ar}{CH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N{-}({-}CH_2{-}\underset{Ar}{CH}{-})_m{-}CH{=}\underset{Ar}{CH} + CH_3{-}\underset{Ar}{\overset{\ominus}{C}H}\cdot Na^{\oplus} \text{ itd.} \quad (3.63)$$

d) z powodu zerwania łańcucha, np. protonem.

Powyższy schemat jest podobny do omawianych poprzednio i nie wymaga bliższych objaśnień. W mechanizmie zatrzymania łańcucha nie wy-

czerpane są wszystkie możliwości, a podane jedynie najważniejsze drogi. Charakterystyczną cechą jest możliwość przenoszenia łańcucha kinetycznego na nowy łańcuch materialny według innej zasady. Przedstawia to reakcja (3.61), gdzie nowy łańcuch materialny zainicjowany jest przyłączeniem do monomeru anionu wodorkowego, kiedy poprzedni łańcuch był inicjowany przyłączeniem anionu $NH_2^{\ominus}$.

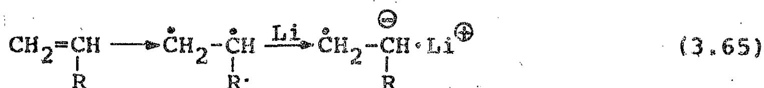
Interesujące i nieco odmienne są mechanizmy katalizy za pomocą metali alkalicznych. Występuje wówczas pomiędzy metalem a monomerem układ redoks, jak to przedstawia przykład pary składającej się z metalicznego sodu i butadienu. W wyniku takiego oddziaływania powstaje związek metaloorganiczny, który katalizuje dalszy wzrost łańcucha:



$$2\,Na + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow Na^{\oplus}\cdot\overset{\ominus}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\ominus}{C}H_2\cdot Na^{\oplus} \qquad (3.64)$$

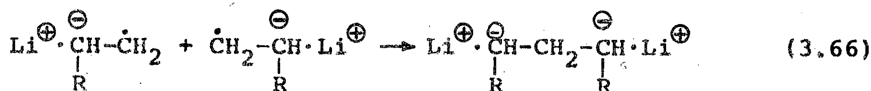
Mechanizm takiej katalizy wzbogaca się jeszcze bardziej przy użyciu jako katalizatora metalicznego litu lub naftalenosodu. Charakterystyczną cechą działania takich katalizatorów jest wytworzenie, jako produktów przejściowych, rodnikojonów, czyli związków mających jednocześnie ładunek jonowy oraz niesparowane elektrony.

Zainicjowanie tego typu przebiega pod działaniem litu bezpośrednio na monomerze. W pierwszej fazie katalizy następuje heterolityczne rozsunięcie elektronów π monomeru:



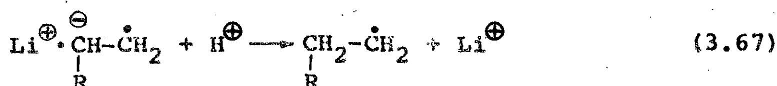
$$CH_2{=}\underset{R}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow \dot{C}H_2{-}\underset{R\cdot}{\underset{|}{\dot{C}}}H \xrightarrow{Li} \dot{C}H_2{-}\underset{R}{\underset{|}{\overset{\ominus}{C}}}H\cdot Li^{\oplus} \qquad (3.65)$$

po czym lit oddaje swój elektron do monomeru, w wyniku czego powstaje para jonowa, składająca się z kationu litu i rodnikoanionu monomeru. Taki układ jest zdolny do rozwinięcia łańcucha polimeryzacji według dwóch mechanizmów: rodnikowego lub jonowego. Ze względu na wyższą energię aktywacji wzrostu łańcucha polimeryzacji rodnikowej od jonowej, w temperaturach niższych możliwe jest przereagowanie monomeru według mechanizmu jonowego. Proces ten przebiega wówczas przez stadium rekombinacji rodnikojonów:



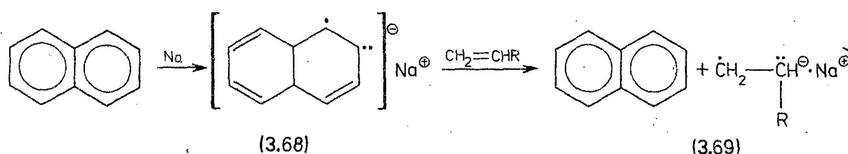
$$Li^{\oplus}\cdot\underset{R}{\underset{|}{\overset{\ominus}{C}}}H{-}\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2{-}\underset{R}{\underset{|}{\overset{\ominus}{C}}}H\cdot Li^{\oplus} \longrightarrow Li^{\oplus}\cdot\underset{R}{\underset{|}{\overset{\ominus}{C}}}H{-}CH_2{-}\underset{R}{\underset{|}{\overset{\ominus}{C}}}H\cdot Li^{\oplus} \qquad (3.66)$$

w wyniku czego powstaje związek dwujonowy, polimeryzujący podobnie jak zainicjowany atomami sodu butadien [równ. (3.64)]. Skierowanie polimeryzacji na drogę mechanizmu rodnikowego możliwe jest m.in. przez neutralizację łańcucha monomeru np. kwasem:

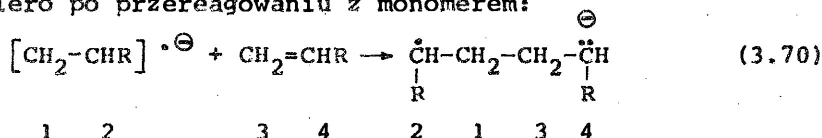


Rodnikojonowe zainicjowanie monomeru może również nastąpić pod wpływem katalizatora naftalenosodu. Katalizator ten powstaje w rozpuszczalniku zapewniającym dobrą solwatację, w tym przypadku w tetrahydrofuranie. Schemat tego procesu jest podobny do mechanizmu reakcji (3.65).

Sód metaliczny, przez kompleks π, powoduje rozdzielenie pary elektronów π naftalenu i dodatkowo oddaje swój elektron, w wyniku czego w pierścieniu naftalenu występuje zarówno nadmiar elektronów, a więc ładunek ujemny, i dodatkowo niesparowany elektron [wzór (3.68)], czyli układ rodnikowy:



Elektronowa budowa rodnikojonów jest bardzo skomplikowana. Monomeryczne rodnikojony mają nadmierny elektron. Nie mają one wyraźnie zlokalizowanych rodnikowych i anionowych centrów, które ulegają rozdzieleniu dopiero po przereagowaniu z monomerem:



Istotną cechą takiej reakcji jest jej typ „głowa do głowy", podobnie jak i reakcje rekombinacji tego typu układów.

W zetknięciu monomeru z takim układem katalitycznym następuje przeniesienie ładunku przez cząsteczkę monomeru z jednoczesnym pozostawieniem w niej jednego niesparowanego elektronu. Powstaje wówczas cząsteczka rodnikojonu monomeru [wzór (3.69)]. Układ taki po zrekombinowaniu jak w równ. (3.66) może odznaczać się dużą stabilnością w odniesieniu do reakcji przenoszenia lub zerwania łańcucha. Nastąpi to, gdy w mieszaninie reakcyjnej niedostępne będą jonowe zanieczyszczenia, będzie ona zupełnie odizolowana od wpływu atmosfery, a reakcja będzie prowadzona w dostatecznie niskiej temperaturze. Wystąpi wówczas klasyczny przypadek zakończenia reakcji jedynie z powodu całkowitego wyczerpania monomeru, z pozostawieniem w nim nadal punktów aktywnych. Łańcuchy takiego polimeru są nadal aktywne, chociaż w danym momencie

nie reagują. Takie polimery nazwano „żywymi'' lub „żyjącymi''. Nazwa ta jest uzasadniona tym, że po dodaniu odpowiednich monomerów może ponownie nastąpić wzrost łańcucha.

„Żywe'' polimery są interesujące nie tylko z teoretycznego punktu widzenia jako specjalny przypadek zachowania się monomeru. Z powodu wyjątkowo sprzyjających warunków łańcuchy tych polimerów charakteryzują się:

a) niespotykanie dużą monodyspersyjnością masy cząsteczkowej,

b) dużą regularnością budowy łańcucha.

Dodatkowym ewenementem żywych polimerów jest możliwość otrzymywania z nich stereoblokowych kopolimerów o dużej regularności krzyżowania różnych części łańcucha. Jeśli bowiem do żywego polimeru A o określonej długości łańcucha doda się następnie określoną ilość monomeru B, to otrzyma się bloki kopolimeru AB:



$$AAAA^{\ominus} + 3\ B \longrightarrow AAAABBB^{\ominus} \qquad (3.71)$$

Takie kopolimery odznaczają się specyficznymi właściwościami w stosunku do kopolimerów statystycznych. Z tego powodu otrzymały one osobną nazwę p o l i a l l o m e r ó w (a l l o m e r y z m - właściwość zachowania struktury krystalicznej przy zmianie składu).

Techniczne właściwości poliallomerów są w większości przypadków bardzo cenne. Na przykład poliallomer etylenu i propylenu jednoczy w sobie zalety zarówno polietylenu jak i polipropylenu, a jednocześnie jest od nich bardziej odporny na niskie temperatury oraz na uderzenie.

Szczególnie interesujące przyszłościowo są poliallomery zawierające bloki polarnych monomerów, np. poliallomer propylenowo-chlorowinylowy.

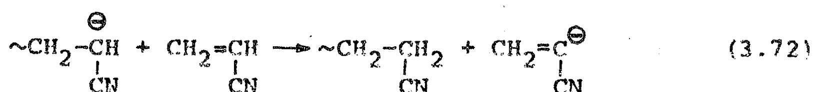
Za tzw. „żywe'' polimery uważa się takie makrocząsteczki, które przetrzymywane w odpowiednio czystych środowiskach mogą zachować na stałe aktywne centra wielkocząsteczkowe. W takich związkach reakcje zakończenia łańcucha w ogóle nie występują ($k_z = k_{prz} = 0$), a proces zatrzymuje się wskutek wyczerpania monomeru.

Ostatnio potwierdzono fakt, że prawdopodobieństwo przekazania łańcucha w takich warunkach wynosi 1 : 800. Jednakże jednocześnie wykazano wiele przykładów, w których procesy przekazania łańcucha w pewnym stopniu jednak występują, a nawet w pozostałych przypadkach następuje stopniowa, chociaż powolna, dezaktywacja centrów aktywnych. Wykazano też trudności w każdorazowym całkowitym wyczerpaniu całej ilości monomeru, przed zatrzymaniem procesu wzrostu łańcucha.

Żywe polimery otrzymuje się najłatwiej przez polimeryzację anionową, jako że jest w niej najmniej możliwe zrywanie łańcucha za pomocą innego makrojonu lub przeciwjonu. W polimeryzacji kationowej procesy takie występują w większości przypadków, w rodnikowej zaś - zawsze. Stąd też kationowe żywe polimery są trudniej osiągalne, a rodnikowe - w zasadzie w ogóle nie osiągalne. Wprawdzie znane są przypadki długotrwałego istnienia makrorodników uwięzionych w wielkocząsteczkowych klatkach, jednakże stężenie takich żywych rodników jest małe, tak że nie mogą one charakteryzować całej masy polimeru.

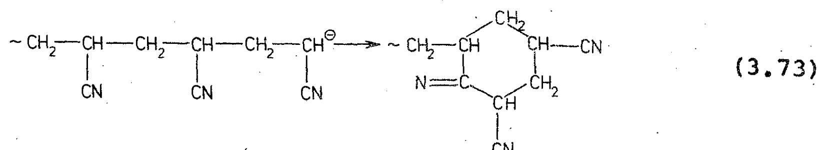
W anionowej polimeryzacji najłatwiej otrzymuje się żywe polimery w środowisku jednorodnym, aczkolwiek uzyskano szereg dobrych efektów również i w fazach heterogenicznych. Wykazano to na przykładzie polimeryzacji dienów w obecności metali alkalicznych, a także w stereospecyficznej polimeryzacji styrenu na alkilometalach, również α-olefin na katalizatorach kompleksowych, w czym szczególnie wyróżnia się jako katalizator $TiCl_3$.

W polimeryzacji kationowej żywe polimery uzyskuje się przy zapewnieniu warunków odpowiednio dużej trwałości karbojonów. Realizuje się to w obecności wybranych par przeciwjon-rozpuszczalnik, w których przeciwjon jest dostatecznie dobrze solwatowany przez rozpuszczalnik, np. polimeryzacja styrenu w środowisku SO_2. Ponadto możliwe jest uzyskanie tego efektu przez użycie monomerów o specjalnie trwałych układach w stanie jonowym, np. przez jony oksoniowe, jak w przypadku żywych polimerów tetrahydrofuranu czy trioksanu. Niemożliwe jest natomiast otrzymanie żywych polimerów z monomerów odznaczających się skłonnością do zrywania łańcucha. Na przykład w polimeryzacji jonowej akrylonitryl wykazuje takie tendencje zaakcentowane w dwojaki sposób, przez przeniesienie łańcucha na monomer:



$$\sim CH_2-\overset{\ominus}{C}H(CN) + CH_2=CH(CN) \longrightarrow \sim CH_2-CH_2(CN) + CH_2=C^{\ominus}(CN) \qquad (3.72)$$

a także cyklizację do układów nieaktywnych:



(3.73)

Z kolei chlorek winylu nie tworzy żywych polimerów z powodu rozkładu katalizatorów z wydzieleniem chlorowodoru.

W polimeryzacji 9-winyloantracenu natomiast obrywają się jedynie łańcuchy materialne lecz nie kinetyczne.

Problem możliwości całkowitego wyczerpania monomeru do zatrzymania się danego etapu żywej polimeryzacji został wyjaśniony następująco: w każdej reakcji wzrostu łańcucha występują dwie przeciwstawne sobie tendencje polimeryzacji i depolimeryzacji. W miarę zwiększania zawartości wbudowanego monomeru w łańcuchu, stosunek prawdopodobieństwa polimeryzacji do prawdopodobieństwa depolimeryzacji stopniowo maleje, tak że praktycznie niemożliwe jest nieskończone przedłużanie długości łańcucha polimeru. Wytwarza się przy tym stężenie równowagowe monomeru $M_{\text{równ}}$. Po przekroczeniu krytycznej wartości równowagi, szybkość depolimeryzacji V_d staje się niezależna od masy cząsteczkowej polimeru i wyraża się wzorem:

$$V_d = k_d n \tag{3.74}$$

gdzie n - liczba rosnących łańcuchów.

W stanie równowagi:

$$V_d = V_p \tag{3.75}$$

$$k_d\, n = k_p\, n [\mathrm{M}]_{\text{równ}}$$

a stąd stała równowagi $K_{\text{równ}}$ jest równa:

$$K_{\text{równ}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[\mathrm{M}]_{\text{równ}}} \tag{3.76}$$

Z równania tego można otrzymać wzór na graniczną temperaturę T_{gr}, powyżej której polimeryzacja jest niemożliwa przy danym stężeniu monomeru:

$$T_{gr} = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p^o + R \ln [\mathrm{M}]} \tag{3.77}$$

gdzie ΔH_p i ΔS_p^o - zmiany entalpii i entropii podczas polimeryzacji.

Powyższe normy umożliwiają wyliczanie warunków, w których możliwe jest otrzymanie żywych polimerów danego monomeru (mogą one być też praktycznie niezniszczalne).

Z rozważań tych wynika, że średnia liczbowa masa cząsteczkowa żywych polimerów, niezależnie od innych parametrów, jak temperatura, typ katalizatora, środowiska, stężenia reagentów, może być określona wzorem:

$$\bar{M}_n = \frac{\alpha P}{n} \qquad (3.78)$$

gdzie: P - ilość powstałego polimeru (g), α - współczynnik wzrostu łańcucha, równy 1 dla cząsteczek rosnących z jednego końca, a 2 dla cząsteczek rosnących z dwóch końców.

Jeśli wszystkie łańcuchy będą wzrastać jednocześnie i jednakowo równomiernie, to polimer będzie odznaczać się monodyspersyjnością masy cząsteczkowej ($M_w = M_n$). Dla zrealizowania takiego procesu konieczne jest zapewnienie następujących warunków:

1) nie powinna występować reakcja zerwania lub przeniesienia łańcucha,

2) szybkość inicjowania powinna być nie mniejsza od szybkości wzrostu łańcucha,

3) w całej masie reagentów powinna być stale jednakowa temperatura i stężenie reagentów,

4) układ powinien znajdować się daleko od stanu równowagi termodynamicznej [równ. (3.76)].

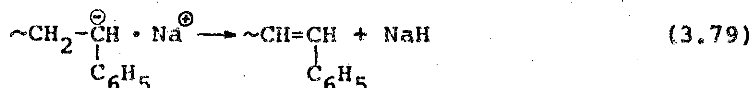
Warunki powyższe są stosunkowo trudne do spełnienia, jednakże w praktyce udaje się tego dokonać w dużym przybliżeniu, gdyż znane są żywe polimery o stopniu polidyspersyjności

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1,1$$

np. polistyrenu, poliizoprenu i innych.

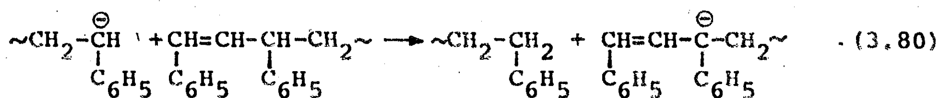
Utrzymanie przy ,,życiu'' żywych polimerów, tj. ustrzeżenie przed dezaktywacją ich centrów aktywnych, jest na odpowiednio dłuższą metę niemożliwe. Na podstawie badań widmowych stwierdzono, że nawet przy zachowaniu wymaganych warunków w odpowiednio długim czasie nastepuje stopniowe ,,samouśmiercanie się'' żywych polimerów.

Procesy te nie są jeszcze do końca wyjaśnione. W przypadku żywego polistyrenu stwierdzono, że dezaktywacja aktywnych centrów następuje w wyniku specyficznych procesów dysproporcjonowania. W pierwszym etapie następuje powolne oderwanie od polimeru jonu wodorkowego i wytworzenie z przeciwjonem wodorku sodu:



$$\sim CH_2-\overset{\ominus}{C}H(C_6H_5) \cdot Na^{\oplus} \longrightarrow \sim CH{=}CH(C_6H_5) + NaH \qquad (3.79)$$

po czym przebiega szybkie miedzycząsteczkowe przeniesienie protonu z kolejną dezaktywacją następnego centrum aktywnego:



$$\sim CH_2-\overset{\ominus}{\underset{C_6H_5}{CH}} + \underset{C_6H_5}{CH}=CH-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2-\underset{C_6H_5}{CH_2} + \underset{C_6H_5}{CH}=CH-\overset{\ominus}{\underset{C_6H_5}{C}}-CH_2\sim \quad (3.80)$$

Jak widać, wływ katalizatorów na procesy inicjowania może być rozpatrywany w różnych płaszczyznach. Duże znaczenie ma współdziałanie siły wpływu katalizatora i podstawników w monomerze. Przy dostatecznie silnym elektrono-akceptorowym działaniu podstawników, jak w akrylonitrylu, wystarczające są stosunkowo słabe katalizatory, jak grupy hydroksylowe. Natomiast słabszy wpływ podstawników, jak w styrenie czy butadienie, winien być skompensowany użyciem silniej działających katalizatorów, jak amidki, alkilometale.

3.3.1. Ogólny mechanizm i kinetyka

W stosunku do poprzednio prezentowanych mechanizmów polimeryzacji charakterystyczny jest brak reakcji międzymakrocząsteczkowych, a w ogóle mały wpływ reakcji przeniesienia na rozpuszczalnik. Rzutuje to zarówno na budowę końcowych produktów jak i na kinetykę:

$$v_i = k_i \left[NH_2^-\right]\left[M\right] \quad (3.81)$$

$$v_w = k_w \left[M^-\right]\left[M\right] \quad (3.82)$$

$$v_{pol} = \frac{K\, k_i\, k_w \left[MeNH_2\right]\left[M\right]^2}{k_{przen}\left[Me^+\right]\left[NH_3\right]} \quad (3.83)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_w \left[M\right]}{k_{przen}\left[NH_3\right]} \quad (3.84)$$

Stąd znane już typy równań uogólniających zagadnienia energetyczne przedstawiają się następująco:

$$E_{\bar{P}_n} = E_w - E_{przen} \quad (3.85)$$

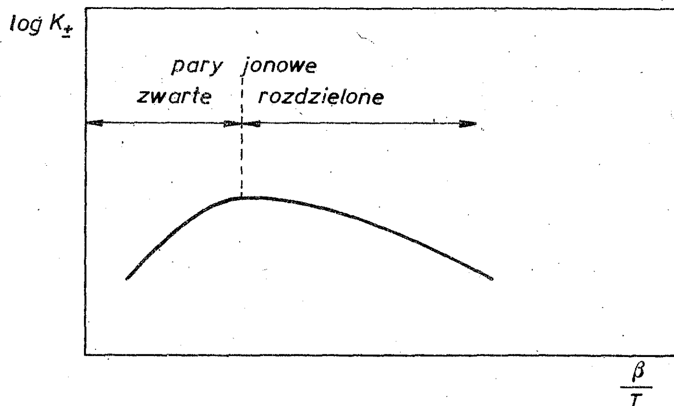
Ponieważ energia aktywacji jest bardzo mała, np. dla układu styren--KNH_2 wynosi ona 16 kJ/mol, więc

$$E_{przen} \gg E_w \quad \text{i} \quad E_{\bar{P}_n} < 0 \quad (3.86)$$

Z równań (3.86) widać, że ze wzrostem temperatury następuje spadek stopnia polimeryzacji. Natomiast energia aktywacji szybkości wzrostu łańcucha E_p jest funkcją malejącą ze zmniejszaniem temperatury:

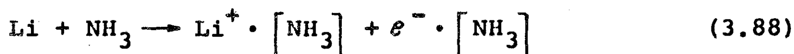
$$\varepsilon_p = \varepsilon_i + \varepsilon_w - \varepsilon_{przen} \tag{3.87}$$

Należy tu zwrócić uwagę na transformacje różnych typów par jonowych ze zmianą temperatury i wpływem tego na przebieg polimeryzacji: w niższych temperaturach dominują zwarte, a w wyższych - rozdzielone pary jonowe. To z kolei rzutuje na szybkość polimeryzacji. Ze wzrostem temperatury zmniejsza się szybkość polimeryzacji na parach jonowych (rys. 3.3). Natomiast dla wolnych jonów stała wzrostu k_- rośnie ze wzrostem temperatury.

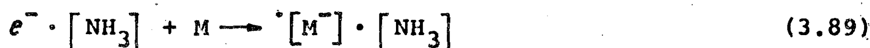


Rys. 3.3. Wpływ temperatury na wartość $K_\pm$

W polimeryzacji katalizowanej alkilometalami, np. alkilolitem i alkilocynkiem lub wielopierścieniowymi pochodnymi metali alkalicznych, teoretycznie nie występuje proces zrywania łańcucha. Stąd masa cząsteczkowa i budowa łańcuchów, rosnących równolegle do siebie, są prawie jednakowe, a także są funkcją stopnia konwersji monomeru (dalej jeszcze - kolejno uzupełnianych jego porcji). Dalszą cechą charakterystyczną jest częste występowanie inicjowania według mechanizmu przeniesienia elektronu (patrz rozdz. 2). Interesującym dalszym przykładem jest działanie katalizatorów litowych:



$$Li + NH_3 \longrightarrow Li^+ \cdot [NH_3] + e^- \cdot [NH_3] \tag{3.88}$$



$$e^- \cdot [NH_3] + M \longrightarrow {}^{\bullet}[M^-] \cdot [NH_3] \tag{3.89}$$

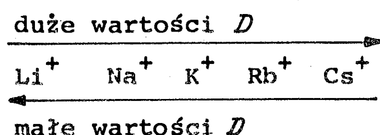
Solwatowany elektron wytwarza rodnikojon monomeru, który może dalej reagować rodnikowo lub jonowo (ewentualnie według mieszanego mechanizmu).

Tak więc również i w polimeryzacji anionowej spotyka się dużą różnorodność mechanizmów i odmian kinetycznych.

Ogólna szybkość polimeryzacji anionowej jest większa od rodnikowej, chociaż stałe wzrostu są podobne. Wynika to z większych stężeń aktywnych centrów anionowych niż rodnikowych (10^{-9}-10^{-7} rodnikowych i 10^{-3}-10^{-2} anionowych). W konsekwencji stosunek tych szybkości jest znacznie korzystniejszy dla polimeryzacji anionowej:

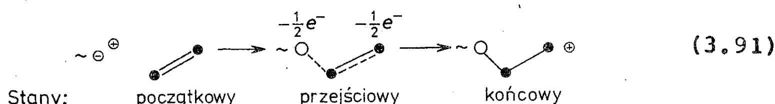
$$\frac{v_{an}}{v_{rod}} = 10^4\text{-}10^7 \qquad (3.90)$$

Znaczny jest wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Dla procesów katalizowanych amidkami metali alkalicznych, przy dużych wartościach D (np. THF) stała szybkości wzrostu na parach jonowych maleje ze wzrostem średnicy atomowej metalu, a więc jak w szeregu:



Odwrotnie jest przy małej wartości D (np. dioksan). Rozpuszczalnik nie wpływa na stałe dysocjacji, k_w nie zależy od stężenia polimeru żyjącego, a zależy tylko od wymiarów metalu, z którym wzrasta.

Jednakże przy zbyt dużych rozmiarach kationu katalizatora utrudnione będzie przejście centrum aktywnego w stan przejściowy:

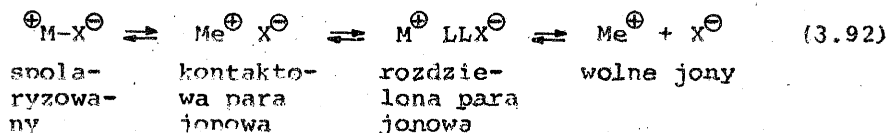


(3.91)

Mechanizm polimeryzacji jonowej jest w rzeczywistości bardziej skomplikowany niż to przedstawiono w ogólnym opisie. Proces ten jest trudniejszy do opisania od procesu polimeryzacji rodnikowej. Najistotniejsze różnice między przebiegiem tych dwóch zasadniczych typów polimeryzacji leżą przede wszystkim w wielocentrowości przebiegu procesu jonowego. Tłumaczy się to następująco. W polimeryzacji rodnikowej np. wobec inicjatora następuje wytworzenie określonej liczby centrów aktywnych, których stężenie wynika z efektywności rozpadu inicjatora w danych warunkach, a budowa jest w zasadzie podobna w czasie całego procesu. Rodniki te reagując następnie z monomerem tworzą nowe centra aktywne, które rozwijają łańcuchy materialne, mające na swych aktywnych końcach centra o podobnej budowie i właściwościach.

W najczęstszym przypadku $k_i \gg k'$, wobec czego generowanie aktywnych centrów nie jest w większym stopniu zależne od monomeru. Polime-

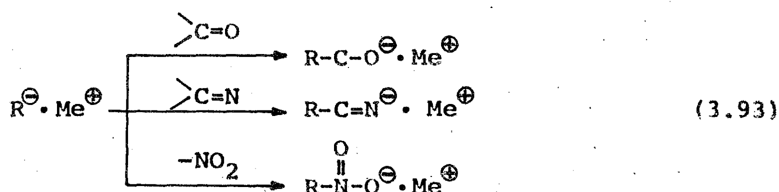
ryzacja w obecności katalizatora jonowego jest daleko bardziej skomplikowana. Katalizator ten może występować w różnych formach, a co najmniej w następujących postaciach:



W zasadzie cała ilość jonowego katalizatora od razu stanowi centra aktywne, co już jest momentem specyficznym. Ponadto na ukształtowanie się równowagi w układzie katalizatora duży wpływ ma monomer. W większości przypadków w procesie jonowym stała szybkości inicjowania jest znacznie mniejsza od stałej szybkości polimeryzacji $k_i \ll k_p$, co jest powodem występowania okresu indukcyjnego.

Jeżeli te różnice nie są duże, a reakcja zerwania łańcucha praktycznie nie występuje, to układ może w pewnym stadium osiągnąć stan stacjonarny; w wielu przypadkach nie jest to osiągalne, jak to stosunkowo łatwo występuje w polimeryzacji rodnikowej. Utrudnienia te wynikają również z różnych sposobów reagowania katalizatora z monomerem, w wyniku czego mogą powstawać nowe twory o odmiennej reaktywności od wyjściowych.

Niektóre inicjatory jonowe tworzą tylko kompleks przejściowy z monomerem, nie powodując większych zmian w ich budowie. Przykładem tego może być kationowa polimeryzacja niecyklicznych polarnych monomerów czy anionowa polimeryzacja nienasyconych monomerów pod wpływem inicjatorów typu ROMe. Ale np. w anionowej polimeryzacji monomerów zawierających wiązania wielokrotne między atomami węgla a heteroatomami, pod działaniem takich inicjatorów, jak alkilometale, mogą przebiegać skomplikowane procesy, prowadzące do dużych zmian struktury monomeru:



W wyniku takich reakcji powstają związki, które mogą znacznie różnić się reaktywnością od monomerów wyjściowych, często nawet w kierunku jej zmniejszenia, nawet do zera. Możliwe są przypadki wytrącenia się z mieszaniny reagującej nieaktywnych produktów monomerycznych lub oligomerycznych. Takie zróżnicowanie w sposobie reagowania

monomeru z katalizatorem jest możliwe nie tylko w różnych zestawieniach par, ale nawet i w tym samym układzie, co właśnie jest główną przyczyną powstawania wielu różnych centrów aktywnych w mieszaninie. Nie jest to jednak przyczyna jedyna. Powyższe czynniki obok bowiem wymienionej specyfiki i efektywności inicjowania mają poważny wpływ na ukształtowanie się kinetyki, a nawet mechanizmu dalszych etapów polimeryzacji. W reakcjach tych należy uwzględnić następujące aspekty.

1. Możliwość reagowania cząstek inicjatora w odmienny sposób, np. nawet rodnikowy, inicjowany przez A˙.

2. Zmiany reaktywności centrów aktywnych na rosnących końcach łańcucha i to z uwzględnieniem każdego stopnia przyłączenia monomeru; mogą one wynikać z dwóch najważniejszych przyczyn:

a) zmiany struktury centrum aktywnego,

b) zmiany jego powiązań z innymi związkami.

T a b e l a 3.10

Względne wartości stałych krzyżowego wzrostu $k_{1,2}$ dla styrenu M_1 w tetrahydrofuranie w temp. 298 K (przeciwjon $Na^{\oplus}$)

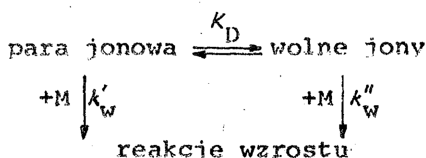
Struktura $M_2^{\ominus}$	$k_{1,2}$, $dm^3/(mol \cdot s)$
$\sim CH_2-C^{\ominus}(C_6H_5)(C_6H_5)$	1
$\sim CH_2-C^{\ominus}(C_6H_5)(CH_3)$	780
$\sim CH_2-C^{\ominus}(CH_3)(C_6H_5)$	1150

Jak duże znaczenie mogą mieć zmiany struktury, przedstawiono już w schemacie (3.93), co ilustruje tab. 3.10. Posłużono się tu zmianami wartości stałych szybkości tzw. krzyżowego wzrostu $k_{1,2}$ dla reakcji styrenu w zależności od struktury centrum aktywnego w polimerze. Z danych zawartych w tabeli jest widoczny bardzo duży wpływ struktury centrum na szybkość jego reagowania.

Nie mniejszy wpływ mają czynniki oddziałujące na aktywne centrum. Mogą to być zjawiska asocjacji, dysocjacji par jonowych a także kompleksowania.

Powyższe aspekty mają poważne konsekwencje w przebiegu procesu jonowej polimeryzacji.

Szwarc wykazał, że w polimeryzacji jonowej stała szybkości wzrostu k_w nie jest stałą, gdyż wartość jej ulega zmianom. Można to uogólnić następująco. Proces inicjowania polimeryzacji jonowej może przebiegać według co najmniej dwóch skrajnych przypadków:



Stąd można dla określonych przypadków wykazać, że k_w jest wielkością sumaryczną i zależną nie tylko od stopnia dysocjacji inicjatora jonowego K_D, ale i od jego stężenia. Przedstawia to wzór:

$$k_w = k'_w + k''_w \left(\frac{K_D}{[c]}\right)^{0,5} \tag{3.94}$$

Oznaczenie wartości k'_w i k''_w może dać nie tylko obraz mechanizmu przebiegu polimeryzacji: na jonowych parach lub na wolnych jonach (tab. 3.11), ale zorientować, jaki jest wpływ takich zróżnicowań na kierunek reakcji, a nawet mikrostrukturę powstałego polimeru (tab. 3.12).

T a b e l a 3.11

Stałe szybkości wzrostu na jonowych parach k'_w i wolnych jonach k''_w w polimeryzacji anionowej (rozpuszczalnik tetrahydrofuran)

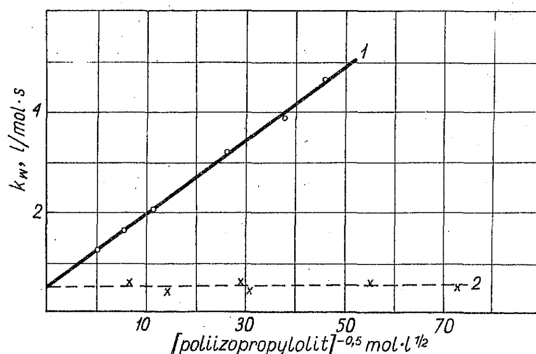
Układ	Temp. K	k'_w, $dm^3/(mol \cdot s)$	k''_w, $dm^3/(mol \cdot s)$
Styren-naftalenosód	298	80	$6,5 \cdot 10^4$
Styren-naftalenolit	298	160	-
Styren-naftalenocez	298	22	-
α-Metylostyren-sód	214	0,42	9

Z danych tabeli 3.12 widać zmiany mikrostruktury polimeru wraz ze zmianą stopnia dysocjacji par jonowych, spowodowaną zmianą temperatury. Jest to zarazem dowód na występowanie układów o różnym stopniu zagregowania. Dowodem jest także wykazanie innego przebiegu polimeryzacji jonowej w obecności odpowiednio dobranych buforów (rys. 3.4, tab. 3.13).

T a b e l a 3.12

Mikrostruktura polibutadienu w układzie dwumetoksyetan-Me-naftalen w zależności od typu metalu jako przeciwjonu

Przeciwjon	Temp., K	Zawartość układów, %		
		1,4-*trans*	1,4-*cis*	1,2
Li^+	313	10,4	10,0	79,6
Na^+	313	17,2	4,8	78,0
K^+	313	26,3	6,8	66,9
Li^+	243	12,8	0	87,2
Na^+	243	13,3	0	86,7
K^+	243	19,2	2,0	78,8



Rys. 3.4. Zależność sumarycznej stałej szybkości wzrostu łańcucha izoprenu wobec alkilolitu w tetrahydrofuranie w temp. 303 K (*1* - bez buforu, *2* - w obecności czterofenyloborolitu)

T a b e l a 3.13

Mikrostruktura poliizoprenu w zależności od dodatku buforu pod działaniem butylolitu w temp. 303 K

Warunki	Zawartość układów, %		
	1,4-*trans*	1,2	3,4
Bez buforu - wzrost na wolnych jonach	22	31	47
W obecności czterofenyloborolitu - wzrost na parach jonowych	12	29	59

Wielu autorów wykazało występowanie przypadków polimeryzacji na wolnych lub związanych jonach nawet bez dodatków buforów. „Wolno-jonowy'' charakter mają również procesy polimeryzacji radiacyjnej.

Na rozwój łańcucha polimeryzacji jonowej wpływają ponadto inne czynniki, jak kompleksujące lub solwatujące. Interesujące są koncepcje Marka, przedstawiające występowanie centrów aktywnych nie w postaci wolnych par jonowych, lecz układów zagregowanych, zwłaszcza kwadrupoli:



$$\sim CH_2-\overset{H}{\underset{H}{C}}:^{\ominus}\cdot 2Li^{\oplus}\cdot R^{\ominus} \qquad (3.95)$$

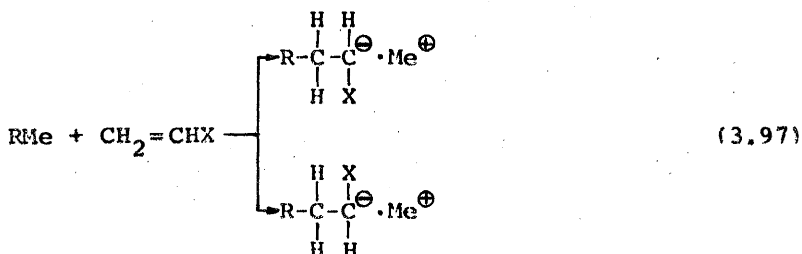
W takim układzie widoczna jest możliwość zależności reakcji wzrostu nie tylko od przeciwjonu, ale i od jonu zasadniczego (R).

Szwarc z kolei wykazał występowanie nawet potrójnych układów wolnych jonów (triad) w danym procesie:



$$Me^{\oplus}\cdot {}^{\ominus}M-(M)_n-M^{\ominus} \qquad (3.96)$$

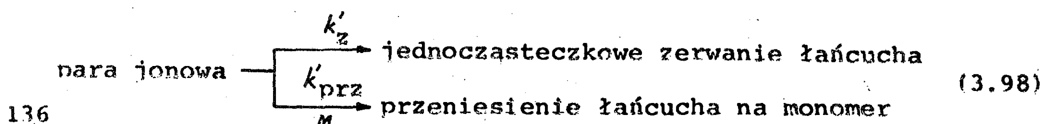
Takie układy mogą wpływać na stereospecyficzność procesu, gdyż mogą one oddziaływać z przyłączającą się cząsteczką monomeru wybiórczo pod względem przestrzennym. W efekcie już w pierwszych elementarnych aktach będzie mogła być ustalona odmiana D lub L monomeru, co jest szczególnie istotne przy syntezie izotaktycznego polimeru:



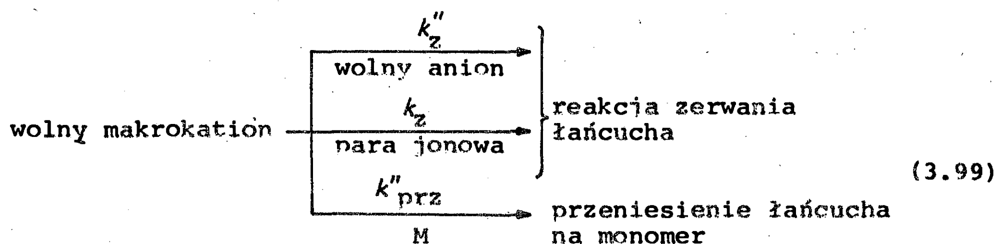
$$RMe + CH_2{=}CHX \rightarrow \begin{cases} R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{X}{C}}{}^{\ominus}\cdot Me^{\oplus} \\ R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{X}{\underset{H}{C}}{}^{\ominus}\cdot Me^{\oplus} \end{cases} \qquad (3.97)$$

Jednakże duża różnorodność występowania aktywnych centrów we wszystkich stadiach i elementarnych aktach polimeryzacji jest powodem trudności w otrzymaniu polimerów w 100% „czystych'' pod względem przestrzennym. Otrzymywane polimery stereospecyficzne mają zazwyczaj 90--95% ściśle jednotypowych uszeregowań merów w łańcuchu.

Wobec stwierdzenia co najmniej dwóch typów centrów aktywnych, Flesch uwzględnił je również w interpretacji reakcji ograniczenia wzrostu łańcucha:



para jonowa $\xrightarrow{k'_z}$ jednocząsteczkowe zerwanie łańcucha
para jonowa $\xrightarrow[M]{k'_{prz}}$ przeniesienie łańcucha na monomer (3.98)



(3.99)

Uwzględniając sumaryczny wkład cząstkowych stałych szybkości poszczególnych aktów, otrzymano równanie stopnia polimeryzacji polimeru jonowego:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_z''[c''] + (k_z[c''] + k_z')[c']}{k_w'[c'] + k_w''[c'']} + \frac{k'_{prz}[c'] + k''_{prz}[c'']}{k_w'[c'] + k_w''[c'']} \quad (3.100)$$

W równaniu tym symbole $[c']$ i $[c'']$ są stężeniami jonowych par lub wolnych jonów - odpowiednio zgodne z równ. (3.100) na sumaryczne stężenie jonów $[c]$:

$$[c] = [c'] + [c''] \quad (3.101)$$

Z równania (3.100) wynika możliwość odchyleń od liniowego przebiegu funkcji $\bar{P} = f(1/T)$, co zostało potwierdzone eksperymentalnie (tab. 3.14).

T a b e l a 3.14

Wpływ średnicy przeciwjonu na temperatury odchyleń od liniowej zależności stopnia polimeryzacji izobutylenu

Przeciwjon		Temperatura, w której występuje przebicie krzywej ($\bar{P}$ - $1/T$), K
typ	średnica, pm	
$[TiCl_4OH]^-$	420	203
$[AlCl_3OH]^-$	380	193 i 183
$[BF_3OH]^-$	280	nie stwierdzono

Jak widać z powyższych rozważań, polimeryzacja jonowa nie należy do najłatwiejszych w interpretacji. Wiele jest jeszcze do powiedzenia w tej sprawie. Dotyczy to zwłaszcza mechanizmu wzrostu łańcucha, ograniczenia wzrostu a także działania coraz to nowych i innych katalizatorów, wzbudzaczy czy inicjatorów jonowych. W ostatnim okresie powstało wiele nowych poglądów na temat użycia kwasu chlorowego $HClO_3$ jako wzbudzacza polimeryzacji kationowej. Wiele uwagi poświęca się działaniu i roli współkatalizatorów.

Wykazano np., że w układzie $TiCl_4$-woda nie spełnia ona roli współkatalizatora w dotychczasowym rozumieniu. Działa ona również, a może przede wszystkim, jako deasocjator cząsteczek $TiCl_4$, przez co ulega znacznemu zwiększeniu jego aktywność jako katalizatora.

Na przykładzie zaś mechanizmu działania $HClO_4$ okazało się, że polimeryzacja kationowa w szczególnych przypadkach może przebiegać nie tylko przez pary jonowe lub wolne jony, lecz przez kompleksy niejonowe.

Polimeryzację przebiegającą poprzez takie stadium niejonowe nazwano p o l i m e r y z a c j ą p s e u d o k a t i o n o w ą lub ogólnie - p s e u d o j o n o w ą.

Ponadto, jak to wykazał Szwarc, w układach jonowej polimeryzacji mogą występować zestawy polimeru, które czasowo zatraciły swą aktywność i nie uczestniczą w danym momencie w procesie wzrostu łańcucha. Takie polimery nazywa się „zaśniętymi'' lub „śpiącymi'', w odróżnieniu od „żyjących'' czy „martwych''.

3.4. IZOMERIA POLIMERÓW

Podobnie jak organiczne czy nieorganiczne związki małocząsteczkowe, polimery mogą również występować w różnych odmianach strukturalnych, przy niezmiennym składzie jakościowym i ilościowym. Istnieją więc izomery polimerów. Występuje w nich nie tylko izomeria wszystkich typów znanych z chemii związków małocząsteczkowych, ale i odmiany izomerii specyficzne wyłącznie dla związków wielkocząsteczkowych. Wynika to głównie z faktu składania się monomeru z wielu elementarnych cząstek-merów, z których każda może być izomerem sąsiednich. Daje to nowe wartości pojęciowe. Mogą więc występować w polimerze odmiany izomeryczne w tym samym łańcuchu lub między łańcuchami. Można więc mówić o izomerycznie „czystych'' łańcuchach polimeru oraz o ich swoistych kopolimerach odmian izomerycznych, przy czym poszczególne odmiany mogą występować w łańcuchu w sposób:

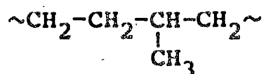
a) uporządkowany (regularny) statystycznie lub blokowo,

b) chaotyczny (nieregularny).

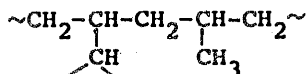
Ma to nie mniejsze znaczenie w kształtowaniu właściwości polimerów niż zmiany składu segmentów.

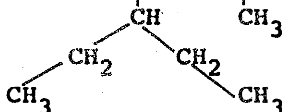
Najprostsza jest i z o m e r i a ł a ń c u c h o w a. Jest to zjawisko rozpowszechnione wśród związków wielkocząsteczkowych. Powodem występowania tej izomerii są przede wszystkim reakcje przeniesie-

nia łańcucha na polimer lub reakcje przeszczepiania łańcucha. Przykładem są niskociśnieniowy i wysokociśnieniowy polietylen oraz polimetylen. Niskociśnieniowy polietylen odznacza się stosunkowo niedużą liczbą rozgałęzień [wzór (3.102)], wysokociśnieniony polietylen jest silnie rozgałęziony [wzór (3.103)], a polimetylen jest ściśle liniowym polimerem etylenu [wzór (3.104)] i dlatego może być nazywany polimetylenem:

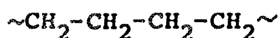


(3.102)





(3.103)



(3.104)

Poszczególne izomery można dodatkowo różnicować według stopnia rozgałęzienia.

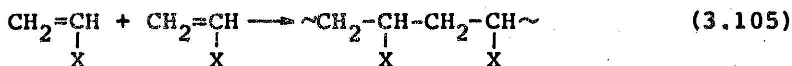
I z o m e r i a p o d s t a w i e n i a w związkach wielkocząsteczkowych może być spowodowana głównie następującymi czynnikami:

a) defektami w mechanizmie polimeryzacji,

b) niejednorodnym przebiegiem reakcji chemicznych na polimerach,

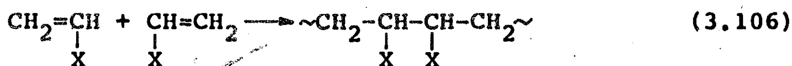
c) izomeryzacją polimeru.

Przykładem nieprawidłowości w mechanizmie reagowania monomerów może być łączenie się monomerów „głowa do ogona'':



(3.105)

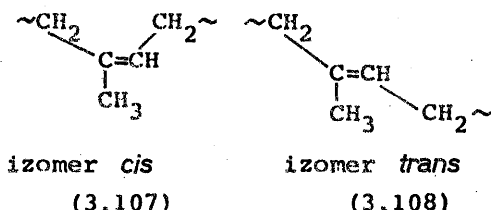
lub „głowa do głowy'':



(3.106)

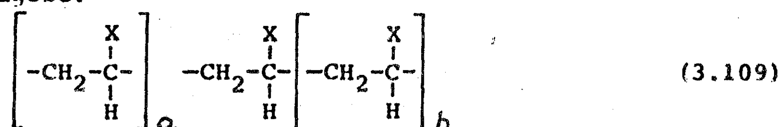
Jedną z popularniejszych metod nadania określonych właściwości polimerom jest ich modyfikacja chemiczna. Reakcje te mogą przebiegać w niejednakowy sposób w różnych fragmentach polimeru, prowadząc do powstania i z o m e r ó w p o ł o ż e n i o w y c h.

Występowanie w łańcuchu polimeru wiązań wielokrotnych wprowadza możliwość powstania izomerów *cis* i *trans*. Przykładem tej izomerii może być np. kauczuk naturalny [wzór (3.107)] i gutaperka [wzór (3.108)], z których pierwszy jest izomerem *cis* o periodzie identyczności 816 pm, drugi zaś izomerem *trans* o periodzie identyczności 480 pm, a obydwa produkty są poliizoprenem:



izomer *cis* (3.107) izomer *trans* (3.108)

W chemii organicznej związków małocząsteczkowych znana jest izomeria wywodząca się z różnic w konfiguracji określonych cząsteczek. W przypadku związków wielkocząsteczkowych zagadnienie to jest bardziej złożone. Otóż pozornie każdy polimer mający przy jednym z atomów węgla meru przynajmniej jeden różny podstawnik może być polimerem optycznie czynnym. Jednakże w rzeczywistości sytuacja wygląda inaczej. Otóż bazowanie na dowodzie, że w takim układzie jest centrum asymetrii, ponieważ każdy odcinek polimeru na lewo i prawo od niego ma inną długość:



(3.109)

nie wytrzymuje konfrontacji ani z teorią segmentową budowy łańcucha, ani z praktycznymi rezultatami doszukiwania się optycznej czynności w takich polimerach.

W rzeczywistości na cechy atomu centralnego składają się nie całe długości części lewej i prawej, ale tzw. aktywne fragmenty tych długości, które w zasadzie są równe. Tym samym nie jest spełniony warunek asymetryczności atomu węgla i polimer taki nie wykazuje skręcalności światła spolaryzowanego. Tym niemniej konfiguracje danych centrów mogą być odmienne, gdyż zamiana takich przestrzennych ułożeń podstawników nie jest możliwa bez rozerwania łańcucha. Są to więc typowe przykłady i z o m e r i i   p r z e s t r z e n n e j. Dla odróżnienia jednak od typowej izomerii nazywa się takie centra p s e u d o a s y m e t r y c z n y m i, a zjawisko - p s e u d o a s y m e t r i ą. Występowanie tej izomerii ma duże znaczenie dla właściwości polimerów.

Rozróżnia się więc dwie zasadnicze grupy polimerów, w zależności od sposobu występowania w nich pseudoasymetrycznych centrów:

1) p o l i m e r y   a t a k t y c z n e, nie wykazujące regularności pod tym względem [wzór (3.110)],

2) p o l i m e r y   t a k t y c z n e, odznaczające się regularnością powtarzania pseudoasymetrycznych centrów.

Z kolei można je podzielić na zawierające jedno lub więcej typów centrów pseudoasymetrii.

P o l i m e r y j e d n o c e n t r o w e - w zależności od monotonności powtarzania centrów - dzieli się na:

1) i z o t a k t y c z n e, gdy pseudocentra sterycznej izomerii w każdym kolejnym segmencie mają tę samą konfigurację [wzór (3.111)]. W takiej odmianie wszystkie podstawniki znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny łańcucha polimeru,

2) s y n d i o t a k t y c z n e, gdy pseudocentra sterycznej izomerii mają konfigurację odmienną od sąsiadujących [wzór (3.112)],

3) s t e r e o b l o k o w e, gdy w łańcuchu występują dwie odmiany równocześnie, ale uszeregowane w określonym porządku [wzór (3.113)].

W polimerach mających po dwa centra pseudosymetryczne występuje i z o m e r i a d w u t a k t y c z n a, a polimery nazywa się d w u t a k t y c z n y m i. W zależności od wzajemnych układów poszczególnych odmian polimery dwutaktyczne dzieli się na:

1) e r y t r o d w u i z o t a k t y c z n e - o układzie jednakowych odmian w całym łańcuchu [wzór (3.114)],

2) t r e o d w u i z o t a k t y c z n e - o układzie na przemian odmiennych form konfiguracyjnych [wzór (3.115)],

3) d w u s y n d i o t a k t y c z n e - o układzie na przemian odmiennych par kolejnych centrów [wzór (3.116)],

4) d w u t a k t y c z n e s t e r e o b l o k i, przedstawiające szereg możliwych odmian, w których zespoły centrów pseudoasymetrycznych różnych typów przeplatają się z sobą w pewien uporządkowany sposób.

5) a t a k t y c z n e - z nieuporządkowanym zestawem centrów pseudoasymetrycznych.

Wymienione możliwości izomerii związków wielkocząsteczkowych mają znaczenie nie tylko ze względu na opis tzw. struktury I rzędu polimeru, ale głównie ze względu na wpływ tych odmian na właściwości polimeru. Szczególnie silnie zależą te właściwości od regularności występowania określonych odmian strukturalnych wzdłuż pojedynczego łańcucha i między łańcuchami. Decyduje to, czy makrocząsteczki będą uporządkowane i jaki wystąpi typ tego uporządkowania. Przesądza to o możliwości wystąpienia uporządkowań wyższego rzedu. Polimery ataktyczne nie mają zdolności krystalizowania i na ogół odznaczają się niskimi wskaźnikami wytrzymałościowymi. Najlepiej do krystalizacji

nadają się struktury izotaktyczne, co wprowadza zwiększoną odporność mechaniczną, chemiczną i fizyczną takich polimerów. Na przykład polipropylen izotaktyczny ma bardzo interesujące właściwości i znaczenie, syndiotaktyczny zaś jest gorszy od izotaktycznego, natomiast ataktyczny jest w zasadzie bez znaczenia.

T a b e l a 3.15

Wpływ mikrostruktury *cis-trans* na właściwości niektórych polimerów dienowych

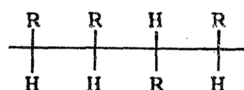
Polimer	Izomeryczna forma	T_g	T_p
Poli(1,4-butadien)	*cis* *trans*	165 255	274 414
Poli(1,4-izopren)	*cis* *trans*	200 220	287 338

Podobnie sprawa przedstawia się w przypadku innych odmian izomerii, jak np. *cis-trans* (tab. 3.15), gdzie bardziej uporządkowane, bo symetryczniejsze, odmiany *trans* odznaczają się wyższymi wartościami T_g i T_p.

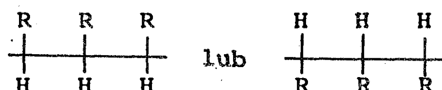
W zależności od tego, w jakim stopniu i kierunku, pod względem konfiguracyjnym produktu, prowadzi się dany typ polireakcji, rozróżnia się polimeryzację stereospecyficzną, stereoselektywną i stereoelektywną.

Jeżeli zaś idzie o polimery optycznie czynne, to istnieje możliwość ich otrzymania, ale na innej drodze, zwłaszcza z wykorzystaniem optycznie czynnych monomerów lub katalizatorów.

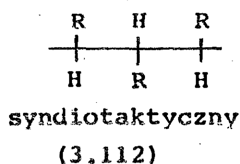
Wzory izomerów taktycznych pisane są najczęściej w formie przestrzennej lub projekcji Fischera, co użyto do przedstawienia następujących wzorów:



ataktyczny
(3.110)

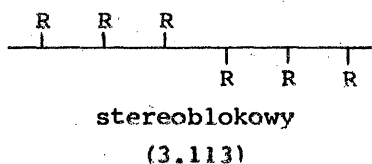


izotaktyczny
(3.111)



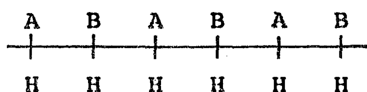
syndiotaktyczny

(3.112)



stereoblokowy

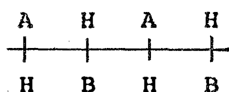
(3.113)





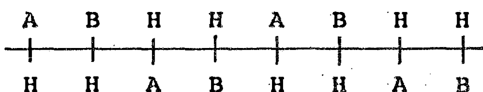
erytrodwuizotaktyczny

(3.114)



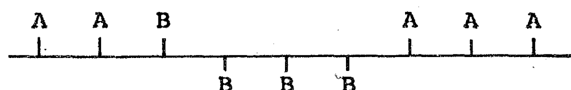
treodwuizotaktyczny

(3.115)

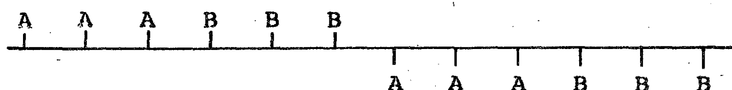


dwusyndiotaktyczny

(3.116)



(3.117)



(3.118)

Polimery stereospecyficzne mają odmienne właściwości od polimerów ataktycznych o tym samym składzie. W poprzednich rozdziałach przedstawiono na to przykłady. Przedstawiono też sposoby otrzymywania polimerów o żądanej strukturze przestrzennej. W celu scharakteryzowania polimerów wprowadzono szereg uogólniających jednostek, np. współczynniki taktyczności charakteryzujące udział poszczególnych form strukturalnych w polimerze.

4. ADDYCYJNA POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

4.1. ZAGADNIENIA PODSTAWOWE

W dotychczas omawianych przypadkach polimeryzacja była zapoczątkowana za pomocą wyraźnie ukształtowanych aktywności na głównym atomie centrum aktywnego. Były to centra rodnikowe lub jonowe. Najwyraźniej przejawia się to w rodnikowym centrum aktywnym, w którym kluczowa rolę odgrywa niesparowany elektron π. W jonowych centrach spotyka się już aktywności nie tylko w postaci wolnych jonów, ale głównie jako pary jonowe i to często znacznie zaawansowane w układy typu asocjatów i solwatowanych w różnym stopniu par. Wzajemne oddziaływanie komponentów tych układów w znacznym stopniu wpływa na szybkość polimeryzacji.

Jednakże względna reaktywność takich centrów pozostaje nie zmieniona, niezależnie od wpływu przeciwjonu czy rozpuszczalników.

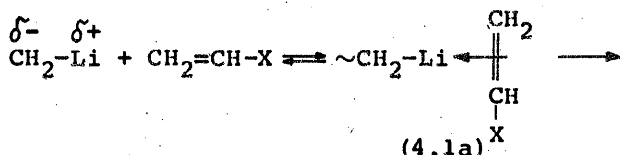
Zupełnie odmienną jest pod tym względem tzw. polimeryzacja koordynacyjna. Nazwa ta dotyczy takiego procesu wzrostu łańcucha, w którym centrum aktywne stanowi koordynacyjnie związany koniec rosnącego łańcucha z innym związkiem koordynującym. Łańcuch ten jest więc jednym z ligandów cząsteczki koordynującej. Jest nią najczęściej wybrana nieorganiczna, organiczna lub mieszana pochodna określonej grupy metali. W takim wiązaniu koordynacyjnym następuje tylko częściowe osłabienie wiązania służącego do polimeryzacji, np. podwójnego. Przy tak znacznym zbliżeniu się części polimeryzowanej i katalizującej, wpływ tej ostatniej na proces jest szczególnie duży. Jeśli więc takie wiązanie okaże się wystarczające do zapoczątkowania polimeryzacji, cały wzrost łańcucha nastąpi za pośrednictwem takiego centrum aktywnego.

W zależności od formy, w jakiej występuje monomer w tym centrum: związanego koordynacyjnie rodnika, kationu lub anionu, rozróżnia się następujące odmiany polimeryzacji koordynacyjnej:

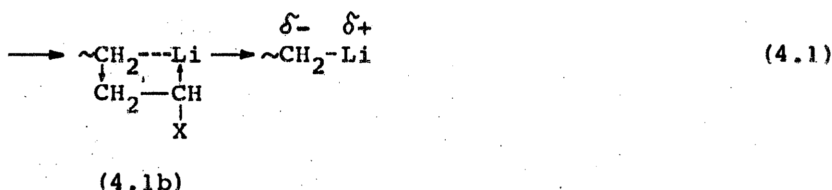
- anionową,
- kationową,
- rodnikową.

W literaturze znane są przykłady praktycznej realizacji każdego z tych typów. Jednakże, jak dotychczas, zdecydowana większość rozwiązań dotyczy anionowego zainicjowania koordynacyjnego. Ogólny schemat takiego procesu składa się z dwóch zasadniczych stadiów:

- koordynacji monomeru w centrum aktywnym [wzór (4.1a)],
- włączenia się monomeru do łańcucha [wzór (4.1b)]:



(4.1a)



(4.1)

(4.1b)

Centrum aktywne jest więc dipolem, a związany z nim kation, wykazujący koordynacyjne nienasycenie, może tworzyć z innymi dodatkami odpowiednie kompleksy. Fakt ten tak znacznie rzutuje na reaktywność centrum, że pociąga to za sobą nawet zmianę względnej reaktywności monomerów. Jest to najważniejszy element wyróżniający polimeryzację koordynacyjną od polimeryzacji na wolnych centrach aktywnych.

Powstające w ten sposób centra aktywne, dzięki dużej ilości kombinacji, a przede wszystkim z powodu wielocentrowego oddziaływania na zbliżającą się nową cząsteczkę monomeru, nie tylko że w specjalny sposób inicjują wzrost łańcucha, ale i w wielu przypadkach przyczyniają się do regularnego, określonego przestrzennie wbudowywania kolejnych segmentów do łańcucha. Jest to kolejna bardzo interesująca specyficzność tego rodzaju procesu polimeryzacji. Dzięki temu, w wybranych układach inicjujących możliwe staje się regulowanie konfiguracji łańcucha bądź to drogą orientowania zbliżających się cząsteczek monomeru, bądź też nawet przez wybiórczość określonych odmian konfiguracyjnych monomeru.

W świetle powyższego polimeryzacja może być:

- aselektywna,
- selektywna,

a ta ostatnia dzieli się na:

- stereospecyficzną,
- stereoselektywną,
- stereoelektywną.

W polimeryzacji stereospecyficznej następuje specyficzne, określone dla danego układu, kształtowanie konfiguracji pseudoasymetrycznych atomów węgla cząsteczek monomeru, jakie są wbudowywane w łańcuch polimeru.

W polimeryzacji stereoselektywnej polimeryzowany jest monomer zawierający asymetryczny atom węgla w łańcuchu bocznym, katalizator zaś jest optycznie nieczynny.

W polimeryzacji stereoelektywnej użyty jest optycznie czynny katalizator i monomer z asymetrycznym atomem węgla w bocznym łańcuchu, w położeniu α. Katalizator ,,wybiera'' określoną odmianę enancjomorficzną z mieszaniny racemicznej monomeru i tylko ją aktywizuje i wbudowuje do łańcucha. Odmiana ta od razu dominuje w łańcuchu.

Katalizatory mające właściwości koordynującej aktywacji monomerów, w zależności od sposobu zastosowania w procesie polimeryzacji, a tym samym i rozpuszczalności w mieszaninie reagującej, dzieli się na:

1) heterogeniczne,
2) emulsyjno-dysperyjne,
3) homogeniczne.

4.2. POLIMERYZACJA ZIEGLERA-NATTY

Okazało się, że sposób zastosowania katalizatora ma wpływ na efektywność zarówno polimeryzacji jak i stereoregularności łańcucha. Jest ona najwyższa w układach heterogenicznych.

Spośród katalizatorów koordynacyjnych wyjątkowe miejsce zajmują katalizatory Zieglera-Natty. Dzięki opracowaniom Zieglera i Natty zostały odkryte polimery taktyczne, za co autorzy zostali uhonorowani nagrodą Nobla.

Są to układy złożonych katalizatorów, składających się z mieszaniny co najmniej dwóch składników: wodorosoli metali przejściowych, a zwłaszcza tytanu i wanadu, oraz związków metaloorganicznych o właściwościach redukcyjnych i elektronodonorowych, jak np. $Al(C_2H_5)_2Cl$:



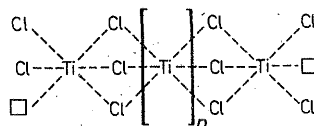
$$A^{\ominus} X^{\oplus} L_n + M \rightleftharpoons A^{\ominus} X^{\oplus} M L_{n-1} \longrightarrow \overset{\delta-}{A}\overset{\delta+}{M} X L_n \quad (4.2)$$

Ogólny schemat procesu (4.2) jest więc podobny do schematu (4.1). Proces przebiega w dwóch zasadniczych stadiach, kompleksowania monomeru z centrum aktywnym i wbudowywania do łańcucha, w określonym porządku przestrzennym.

Dzięki skomplikowanej strukturze elektronowej takiego kationu ($X^{\oplus}$), wpływu ligandów (L), a także specyfice powiązań z anionem rosnącego łańcucha (M), układ ten odznacza się stereoregulującym działaniem. Na stan ten działają wszystkie podstawniki centralnego atomu metalu przejściowego w centrum aktywnym, a więc jeden z ligandów - rosnący makroanion, drugi - monomer koordynowany i aktualnie wbudowywany i pozostałe - inne podstawniki. Jest to więc układ skomplikowany, stwarzający ogromną ilość możliwych kombinacji budowy, a tym samym i wpływu na przebieg procesu polimeryzacji.

Mechanizm działania tak skomplikowanych katalizatorów nie został jeszcze do końca wyjaśniony. Proponowane teorie wahały się pomiędzy jedno- a dwumetaliczną katalizą jonową. Obecnie najbardziej przekonującą jest zmodyfikowana teoria Cossi-Artmana.

Klasycznym już przykładem tego rodzaju zestawu katalizatorów jest kombinacja soli metali przejściowych IV-VIII grupy z organicznymi pochodnymi metali I-III grupy, z nich zaś najbardziej typowym jest układ $TiCl_3$-AlR_3. Rola poszczególnych składników katalizatora nie jest jeszcze jednoznacznie i do końca ustalona. Pewne jest już jednak, iż obydwa te metale wywierają duży wpływ na przebieg polimeryzacji. W pierwszym etapie następuje wytworzenie aktywnej formy katalizatora. Polega to na oddziaływaniu między dwiema pochodnymi, w których przebiegają procesy: częściowej wymiany podstawników, nieraz redoks, wytworzenia związku koordynacyjnego. Istotny jest też wpływ związku jako kwasu Lewisa, polegający na odciąganiu elektronów tytanu i ułatwianiu kompleksowania monomeru. Charakterystyczną cechą jest wystąpienie jednej lub dwóch wakansji przy atomie centralnym. W ten sposób zostaje przygotowany aktywny katalizator. Liczba centrów aktywnych zdolnych do inicjowania polimeryzacji monomeru nie zawsze jednak pokrywa się z liczbą atomów tytanu użytych w katalizatorze. Zależy to od różnych czynników, a głównie od sposobu przygotowania katalizatora oraz jego rozpuszczalności w środowisku polimeryzacji. W heterogenicznie działających katalizatorach stopień wykorzystania atomów tytanu jest bardzo mały, gdyż cały układ katalityczny jest zlokalizowany na powierzchni, a nawet na skraju kryształu pochodnej tytanu:

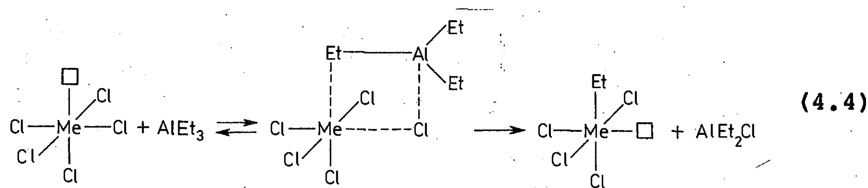


(4.3)

Z tego ograniczonego obszaru także tylko nieliczne atomy tytanu ulegają efektywnej aktywizacji.

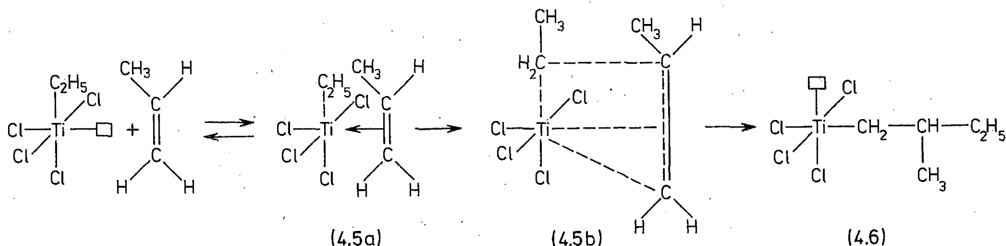
Zdecydowanie odwrócona staje się sytuacja w przypadku użycia określonego nośnika katalizatora. Wówczas, w wyniku chemisorpcji, na każdym centrum aktywnym powierzchni nośnika przyłącza się mała ilość, a nawet pojedyncze atomy tytanu. Liczba centrów polimeryzacji może wtedy osiągnąć nawet 100% liczby atomów tytanu. Podobnie pod tym względem przedstawia się przygotowanie katalizatora w roztworze, gdzie następuje molekularne rozdrobnienie.

Tak przygotowany katalizator w zetknięciu z monomerem oddziałuje na niego zapoczątkowując proces polimeryzacji. Monomer na heterogenicznym katalizatorze wpierw ulega zaadsorbowaniu, a na homogenicznym od razu kompleksuje się wchodząc w wakansję. Powstaje więc oktaedryczne centrum aktywne polimeryzacji z atomem metalu przejściowego jako atomem centralnym:

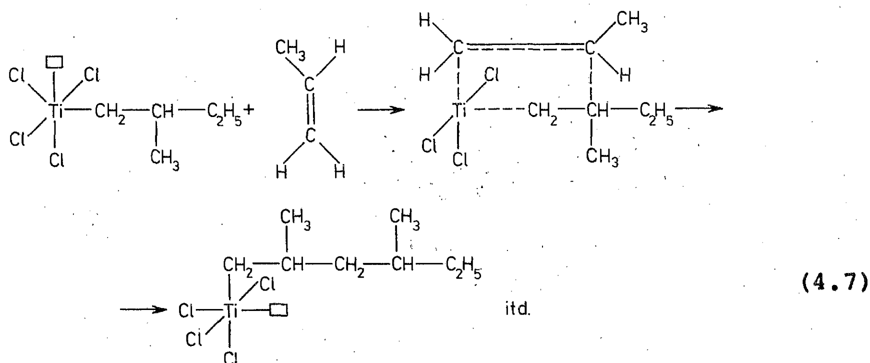


(4.4)

W przypadku użycia katalizatora tytanowo-glinowego proces zapoczątkowania będzie przebiegać następująco. Po zaadsorbowaniu na powierzchni nastąpi koordynacja monomeru [wzór (4.5a)], a następnie poprzez dalsze kompleksowanie [wzór (4.5b)] pełne włączenie się monomeru do układu [wzór (4.6)]:



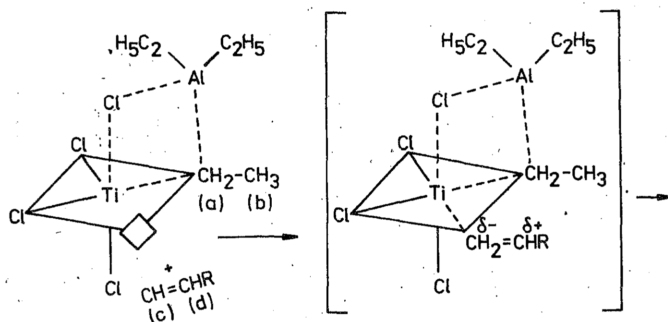
Charakterystyczne jest wbudowanie się do początku rosnącego łańcucha rodnika organicznego, będącego jednym z ligandów katalizatora. Jest to więc pewna analogia do mechanizmu działania „zwykłych'' katalizatorów jonowych. Można z tego powodu zaliczyć taki układ katalityczny do grupy inicjatorów. Włączanie kolejnych cząstek monomeru odbywa się podobnie, w myśl zasady wbudowywania się monomeru między wiązanie metal-węgiel:

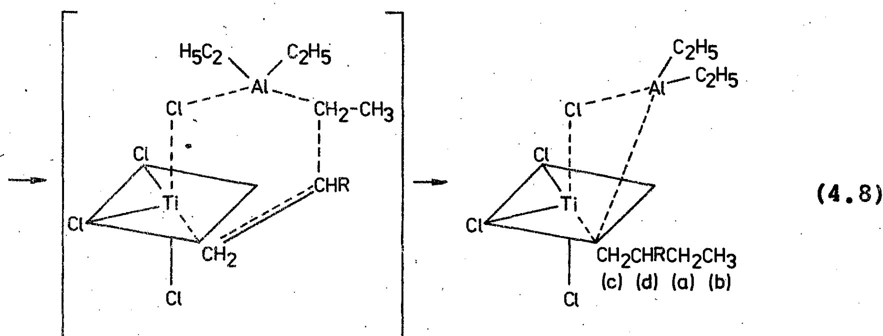


(4.7)

Jest to więc wzrost jak gdyby od początku łańcucha, chociaż formalnie można to też traktować jako kowalencyjnie związaną parę jonową, jak to ma miejsce np. w polimeryzacji pseudokationowej. Analogia ta jest tutaj duża, gdyż, oczywiście, w procesie tym nie występują wolne jony. Stąd też specyficzny mechanizm włączania się kolejnych cząstek monomeru poprzez cykliczne przemieszczenie wiązań. Przemieszczenie reagującej grupy następuje bez wydzielenia jej w stanie wolnym.

Przedstawiony mechanizm jednometalicznego katalizatora polimeryzacji został zaproponowany w zmodyfikowanej teorii Cossi-Artmana. W myśl tej teorii kompleksowanie monomeru może przebiegać na obu wakansjach atomu tytanu. Tym samym niekonieczny jest etap przegrupowania ligandów, jaki proponują inne teorie. Jest to najbardziej przekonujący mechanizm polimeryzacji, chociaż wydaje się, że pewnym jego niedostatkiem jest nieuwzględnianie wpływu metalu pomocniczego (np. AlR_3) również w procesie włączania się monomeru do układu. Było to w wielu przypadkach dość wyraźnie awizowane. Przykładem takiej propozycji są reakcje:





Jednakże ostatnie doniesienia nie akcentują tego faktu zbyt wyraźnie. Trzeba przy tym uświadomić sobie, że wobec ogromu różnych kombinacji odmian, poszczególni autorzy uzyskiwali informacje dotyczące jedynie szczególnych przypadków. Jest to tym bardziej uzasadnione, że wobec braku jednolitej teorii parametry polimeryzacji stereospecyficznej muszą być dla każdego z przypadków opracowywane od nowa.

W każdym bądź razie widoczne jest, że wskutek donorowo-akceptorowego oddziaływania w wakansji pomiędzy atomem metalu przejściowego a monomerem powstaje labilny kompleks umożliwiający zarówno przestrzenne zorientowanie monomeru jak i jego następne wprowadzenie do łańcucha polimeru. Określona stereospecyficzność jest uwarunkowana odpychaniem podstawników monomeru i centrum aktywnego, które w określonych położeniach jest najmniejsze. Stąd tworzenie się struktury ,,izo'' lub ,,syndio'' jest określane stosunkiem szybkości przesunięcia alkilowego w centrum aktywnym i wprowadzenia monomeru. Gdy grupa metylowa powraca na swoje miejsce przed wejściem monomeru, wówczas dominuje struktura izotaktyczna, a gdy zostaje na swoim miejscu - syndiotaktyczna. Dowodem na to jest zwiększanie się szybkości tworzenia struktur syndiotaktycznych wraz z obniżaniem temperatury. Taki stan występuje nie tylko w układzie heterogenicznym, ale i homogenicznym. W tym przypadku centrum aktywne ma początkowo płaską strukturę lub istnieje w stanie szybko ,,oscylującej piramidy''. Tym samym, w zależności od tego, z której strony płaszczyzny centrum aktywnego zbliża się cząsteczka monomeru, podstawniki obydwu składowych mogą znaleźć się po jednej lub po różnych stronach. I teraz w zależności od sposobu otwarcia wiązania podwójnego monomeru, *cis* lub *trans*, uzyska się odpowiednie konfiguracje (tab. 4.1).

Tabela 4.1

Zależność konfiguracji łańcucha od typu zbliżenia monomeru do centrum aktywnego i sposobu otwarcia wiązania podwójnego

Położenie podstawników		Otwarcie		Struktura	
zgodne	przeciwne	*cis*	*trans*	syndiotaktyczna	izotaktyczna
+		+		+	
+			+		+
	+	+			+
	+		+	+	

Siłę napędową koordynacyjnej polimeryzacji addycyjnej stanowi:

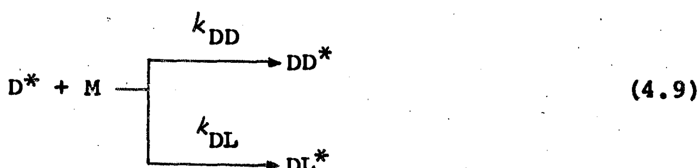
- przechodzenie atomu węgla olefiny ze stanu sp^2 do sp^3 po wbudowaniu do łańcucha oraz zdjęcie naprężeń po obniżeniu krotności wiązań między atomami węgla,

- oddziaływanie podstawników monomeru i ligandów, co określa syndio- lub izotaktyczne wbudowanie się do łańcucha.

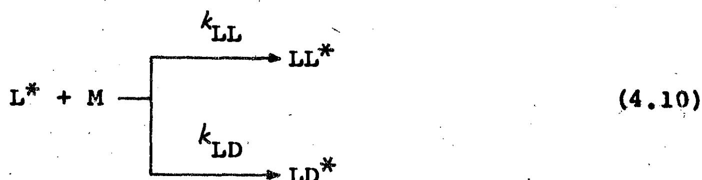
Niemałą rolę odgrywa także typ metalu przejściowego. Wiadomo bowiem, że propylen tworzy na heterogenicznych katalizatorach tytanowych struktury izotaktyczne, natomiast na homogenicznych katalizatorach wanadowych - syndiotaktyczne. Na stereospecyficzność wpływają takie czynniki, jak elektroujemność metalu przejściowego, jego wartościowości, odmiana krystalograficzna i alotropowa, a także typ związku metaloorganicznego. Istotny jest także typ sposobu skoordynowania monomeru. Przykładem jest polimeryzacja dienów, w których w przypadku skoordynowania się jednym związkiem podwójnym następuje polimeryzacja *trans*, a dwoma - *cis*

Polimeryzacja stereospecyficzna nie zawsze prowadzi do monodyspersyjnych pod względem konfiguracji produktów. Wynika to zarówno z faktu możliwości występowania na tym samym katalizatorze osobnych centrów D i L, a także możliwości wzajemnej inwersji centrów D i L. Tak więc występuje niejednorodność łańcuchowa i kompozycyjna. W zasadzie regułą jest otrzymanie polimerów o zdecydowanej przewadze danej odmiany konfiguracyjnej. Polimery te o układzie DDDDDLLDDDD nazywają się n i e s y m e t r y c z n y m i lub e n a n c j o m o r f i c z n y m i. Można też wyróżnić polimery s t e r e o b l o k o w e.

Statystycznie można przedstawić następujące modele struktur polimeru:



$$D^* + M \begin{cases} \xrightarrow{k_{DD}} DD^* \\ \xrightarrow{k_{DL}} DL^* \end{cases} \tag{4.9}$$



$$L^* + M \begin{cases} \xrightarrow{k_{LL}} LL^* \\ \xrightarrow{k_{LD}} LD^* \end{cases} \tag{4.10}$$

Współczynniki reaktywności poszczególnych odmian są równe:

$$r_1 = \frac{k_{DD}}{k_{DL}} \tag{4.11}$$

$$r_2 = \frac{k_{LL}}{k_{LD}} \tag{4.12}$$

oraz

$$\left(\frac{D}{L}\right)_{polim} = \frac{r_1 + 1}{r_2 + 1} \tag{4.13}$$

W przypadku wzoru (4.11) przy $r_1 \longrightarrow \infty$ powstają struktury izotaktyczne, przy $r_1 = 0$ - syndiotaktyczne, a przy $r_1 = 1$ - ataktyczne (z wyłączeniem metodyk prowadzących do stereoblokowego układu).

Stereospecyficzność powstających polimerów jest zależna od licznych parametrów.

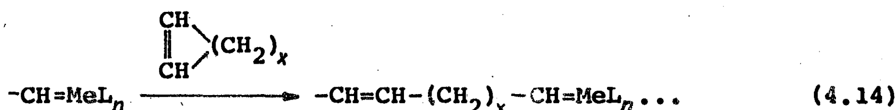
Jednym z ważniejszych parametrów jest typ metalu przejściowego, jego odmiana i właściwości krystalograficzne, typ ligandów. W przypadku $TiCl_3$ odmiany α, β, γ w zasadzie działają podobnie, natomiast zwiększenie dyspersyjności katalizatora obniża stereoregularność. Tak zwany indeks stereoregularności, określany ilością frakcji nierozpuszczalnej w n-heptanie, zależy znacznie od typu ligandów. Ze wzrostem łańcucha alifatycznego w katalizatorze i kokatalizatorze indeks ten maleje. Podobnie ze wzrostem wartościowości metalu przejściowego. Typ ten może wpływać i na formę konfiguracyjną. I tak propylen na tytanowych katalizatorach heterogenicznych tworzy struktury głównie izotaktyczne, a na wanadowych katalizatorach homogenicznych - syndiotaktyczne.

Temperatura wpływa wielorako. Jednym z ważniejszych aspektów jest wpływ temperatury na aktywność katalizatora; w różnych przypadkach może on być różny. W przypadku np. $TiCl_3$ wzrost temperatury powoduje malenie aktywności, a w przypadku $TiCl_4$ - wzrost aktywności. Jest to spowodowane amorfizacją kryształów $TiCl_3$ w wyższej temperaturze i wzrostem regularności kryształów $TiCl_4$. Istotny jest też fakt zwiększania się ze wzrostem temperatury negatywnego wpływu czynnika entropowego. „Narzucanie" przez katalizator struktury mniej energetycznie dogodnej staje się wówczas bardziej ustrudnione.

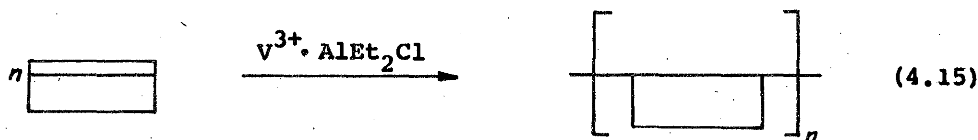
Bardzo istotne znaczenie ma również polarność monomerów. Przede wszystkim zostały opracowane procesy polimeryzacji monomerów niepolarnych. Potem jednak uzyskano szereg interesujących rezultatów i z monomerami polarnymi.

Użycie katalizatorów inicjujących koordynacyjną polimeryzację umożliwia też otrzymanie polimerów z monomerów, które albo w ogóle nie były zdolne do polimeryzacji, albo reagowały w zupełnie odmienny sposób.

Interesującą grupą takich procesów jest polimeryzacja przez otwarcie cykli alifatycznych, heterocyklicznych i innych:

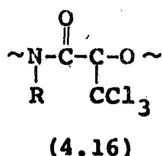


(4.14)

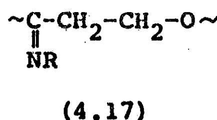


(4.15)

Odmiennie reagują izocyjaniany, np. w kopolimeryzacji z aldehydami, w tym przypadku z chloralem, tworzą struktury typu (4.16), z tlenkiem etylenu - (4.17):



(4.16)



(4.17)

W zależności od typu katalizatora jest więc otwierane inne wiązanie grupy izocyjanianowej.

4.3. POLIMERYZACJA DIENÓW NA KATALIZATORACH π-ALLILOWYCH

Przedstawione w poprzednich rozdziałach układy katalityczne oparte są na mało trwałych alkilometalach przejściowych. Ta nietrwałość komplikuje sposób stosowania tego rodzaju katalizatorów koordynacyjnych.

Bardziej interesujące są kompleksy π-allilowe, dzięki ich większej trwałości. Trwałość ta jest spowodowana donorowo-akceptorowym oddziaływaniem, w którym uczestniczą elektrony π wiązania podwójnego i elektrony *d* metalu.

Możliwe formy *syn* lub *anti* kompleksu π-allilowego mogą być rozpatrywane jako zalążki do wytwarzania konfiguracji *trans* i *cis* segmentów łańcucha. Efekt matrycowy działania podobnych układów będzie uwarunkowany zarówno typem i stanem wartościowości metalu przejściowego, jak i znajdujących się przy nim podstawników.

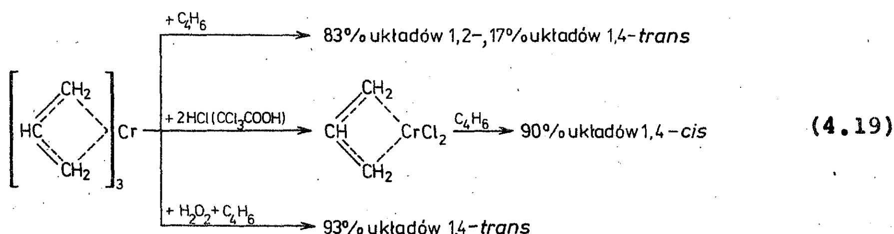
Polimeryzacja dienu może prowadzić do całej grupy odmian izomerycznych: 1,4-*cis*, 1,4-*trans*, a także 1,2- lub 3,4- układy syndio- lub izotaktyczne. Jedynie zastosowanie selektywnych układów katalitycznych może umożliwić otrzymanie polibutadienów o specyficznej, regularnej budowie. Kompleksy π-allilowe należą właśnie do grupy takich katalizatorów. Mogą to być kompleksy jedno- lub polialliIowe:



$$\left[(\pi\text{-}C_nH_{2n-1})_m\ Me\right] \qquad (4.18)$$

Jako metalu używa się chromu, kobaltu, niklu.

Stereospecyficzność działania tego rodzaju katalizatorów zależy głównie od typu metalu koordynującego, typu anionu z nim związanego, a także od działania dodatków nie związanych z kompleksem. Powyższe czynniki wywierają wpływ zarówno na kierunek jak i wydajność polimeryzacji. Przedstawia to przykład użycia π-allilowych kompleksów chromu:



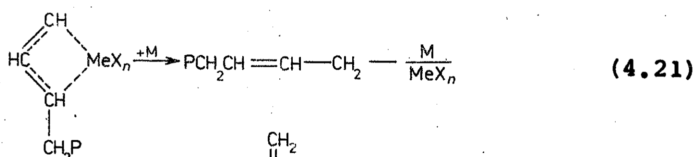
(4.19)

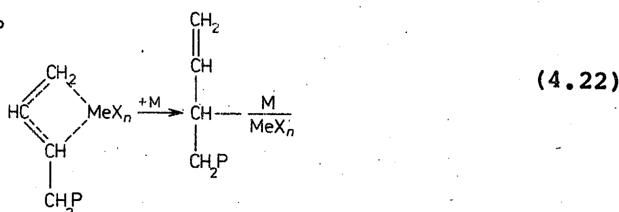
Podobnie duże zróżnicowanie występuje przy użyciu różnych metali lub o różnych stopniach podstawienia. π-allilowe kompleksy chromu, niobu, tytanu są katalizatorami polimeryzacji 1,2-butadienu. *Cis*-π-allilonikiel i *trans*-π-allilokobalt katalizują oligomeryzację oraz cyklizację butadienu do cyklododekatrienu w pierwszym przypadku, a w drugim do oligomeru liniowego. Dodatek do wszystkich wymienionych katalizatorów roztworów bezwodnych kwasów zmienia je na katalizatory polimeryzacji 1,4-*cis*. W interpretacji należy uwzględnić, że zamiana jednej grupy allilowej w kompleksie π na inny podstawnik niekompleksujący działa w pewnym sensie utleniająco na metal, gdyż następuje zmiana liczby elektronów w ostatnim orbitalu. Można więc stwierdzić, że najbardziej „zredukowane" formy metalu przejściowego, tj. kompleksy poli-π-allilowe, prowadzą do odmiany 1,2-, natomiast najbardziej „utlenione" kompleksy - do układów *cis*.

Typ anionu w kompleksie ma również duży wpływ na kierunek katalizy:

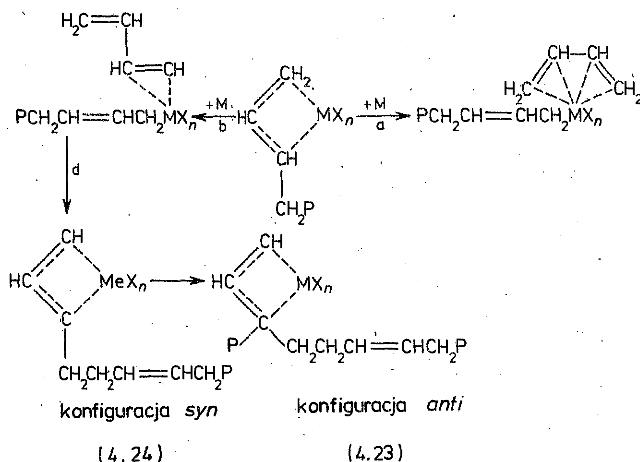


Mechanizm działania wymienionych π-allilowych katalizatorów jest podobny do opisanych poprzednio. Tutaj również struktura segmentu poprzedniego nie wpływa stereoregulująco na wbudowujący się monomer. Powoduje to metal z kompleksu, który przy rozkładzie układu π-allilowego łączy się z monomerem wiązaniem σ. Stadium rozkładu kompleksu π-allilowego może przebiegać dwojako. W zależności od tego, które wiązanie C-Me ulega rozpadowi, może następować powstawanie układów 1,4- [wzór (4.21)] lub 1,2- [wzór (4.22)]:





Zwiększenie ładunku dodatniego metalu prowadzi do odmiany *cis*. Jeśli zaś koordynacja dienu na metalu następuje za pomocą obydwu wiązań podwójnych („cisoidowy” stan monomeru), to przy wchodzeniu go w łańcuch realizowana jest konfiguracja *anti* (4.23) aktywnego centrum (droga a):

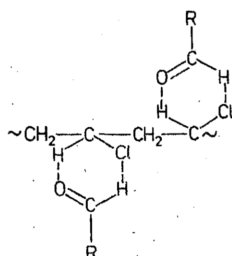


konfiguracja *syn* (4.24) konfiguracja *anti* (4.23)

Natomiast gdy monomer ulega koordynacji tylko jednym wiązaniem podwójnym (droga b), wówczas dien przyjmuje najbardziej termodynamicznie możliwy transoidalny stan. Wtedy po wejściu dienu w łańcuch π-allilowe centrum aktywne regeneruje się do konfiguracji *syn* (4.24). Pod działaniem elektronoakceptorów teoretycznie jest do przewidzenia możliwość izomeryzacji *syn-anti*. Nie zostało to jeszcze praktycznie wykazane.

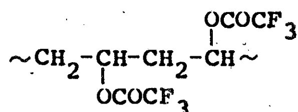
Przedstawione przykłady ilustrują w dobitny sposób bogactwo różnych możliwości w doborze katalizatorów polimeryzacji koordynacyjnej. Znanych jest również wiele innych sposobów otrzymywania stereospecyficznych polimerów. Najkorzystniej uzyskuje się takie efekty, gdy w położeniu α do wiązania podwójnego znajdują się silnie polarne podstawniki. W ich obecności możliwe jest stereospecyficzne spolimeryzowanie takich monomerów.

Na przykład w polimeryzacji chlorku winylu w obecności aldehydów powstają ich kompleksy z monomerem, ukierunkowując polimeryzację do konfiguracji syndiotaktycznej:



(4.25)

Odpowiednio niskie temperatury ogólnie sprzyjają powstawaniu struktur uporządkowanych polimeru. Możliwe jest spolimeryzowanie odpowiednio silnie polarnych monomerów do polimerów o uporządkowanej strukturze nawet bez dodatków czynników ukierunkowujących. Przykładem tego może być polifluorooctan winylu, który ma budowę regularną syndiotaktyczną:



(4.26)

Jest to spowodowane dodatkowo silnym odpychaniem elektrostatycznym cząsteczek monomeru.

W niskich temperaturach uzyskuje się regularne polimery przez polimeryzację kationową, np. w układzie eter izobutylowowinylowy i kompleks eterowy BF_3.

4.4. RODNIKOWE POLIMERY STEREOREGULARNE

Polimery stereoregularne mogą być również otrzymane przez polimeryzację rodnikową. Mechanizm ich powstawania w zasadniczy sposób różni się od mechanizmu powstawania takich polimerów na drodze jonowej. Różnica ta polega przede wszystkim na tym, że katalizatory polimeryzacji jonowej biorą bezpośredni udział we wszystkich elementarnych aktach polimeryzacji, mogą więc wpływać na przestrzenne układanie się przyłączanych kolejno cząsteczek monomeru. W polimeryzacji rodnikowej natomiast wzrost łańcucha powodowany jest reakcją makrorodnika z monomerem, bez udziału inicjatora w tym akcie. W związku z tym w zwykłych warunkach zawsze otrzyma się polimery nieregularne. Stwierdzono natomiast, że możliwe jest uzyskanie regularnych polimerów przez kopolimeryzację rodnikową specjalnych monomerów, np. octanu winylu z *cis*- lub *trans*-dwuchloroetylenem lub butadienu z *cis*- lub *trans*-1-cyjanobutadienem.

Wykazano, że rodniki organiczne mają strukturę albo płaską, z atomem mającym niesparowany elektron w położeniu centralnym, albo

formę spłaszczonej piramidy, z atomem mającym niesparowany elektron u wierzchołka. Inwersja konfiguracji rodnika wskutek drgań przebiega w czasie 10^{-8}-10^{-13} s, tj. o kilka rzędów szybciej niż fiksacja określonej przestrzennej konfiguracji w czasie przyłączenia monomeru. Jednakże fiksacja form D lub L często zależy od wpływu poprzedniego elementu strukturalnego w łańcuchu. Ponieważ prawdopodobieństwo fiksacji różnych form jest równe, więc prawdopodobieństwo fiksacji takich form, jak poprzednio, wyniesie α, a form różnych $1 - \alpha$. Jeśli to prawdopodobieństwo jest określane niedużymi różnicami energii aktywacji, to przeprowadzenie polimeryzacji w odpowiednio niskiej temperaturze prowadzi do powstania polimeru o regularnej budowie. Foks otrzymał - na drodze fotochemicznej polimeryzacji - krystalizujący polimetakrylan metylu. W tabeli 4.2 przedstawiono wpływ warunków polimeryzacji rodnikowej metakrylanu metylu na mikrostrukturę polimeru. Posłużono się w niej danymi określającymi konfigurację

T a b e l a 4.2

Mikrostruktura polimetakrylanu metylu otrzymanego w polimeryzacji rodnikowej

Warunki polimeryzacji	Konfiguracja, %		
	i	*h*	*s*
Promienie γ w bloku w temp. 293 K	7,5	30,0	62,5
Nadtlenek benzoilu w bloku w temp. 373 K	8,9	37,5	53,5
10%-owy roztwór nadtlenku benzoilu w nitrometanie w temp. 373 K	4,9	30,8	64,2

stereochemicznego elementu łańcucha polimeru, w zależności od układu elementów w triadach merów. Zastosowano oznaczenia:

i - izotaktyczna konfiguracja: dld lub lll,

s - syndiotaktyczna konfiguracja: dld lub ldl,

h - heterotaktyczna konfiguracja: dld, ddl, ldd, lld.

Określając udział powyższych konfiguracji w łańcuchu polimeru można określić stopień jego regularności.

Z przedstawionych w tab. 4.2 pomiarów konfiguracji *s* obliczono α. Uwzględnia się przy tym, że prawdopodobieństwo izotaktycznej i syndiotaktycznej odmiany wynosi α^2 i $(1 - \alpha)^2$, a heterotaktycznej $1 - \alpha^2 - (1 - \alpha)^2 = 2\alpha(1 - \alpha)$.

Interpretacja takich danych polega na porównaniu poszczególnych wartości. Jeśli $\alpha = 0,5$, to triady będą następujące: $i = 0,25$, $s =$

$= 0{,}25$, $h = 0{,}50$, czyli polimer idealnie ataktyczny. Z tabeli 4.2 wynika, że rodnikowe inicjatory powodują wzbogacanie polimeru w syndiotaktyczne triady, gdyż $\alpha < 0{,}5$.

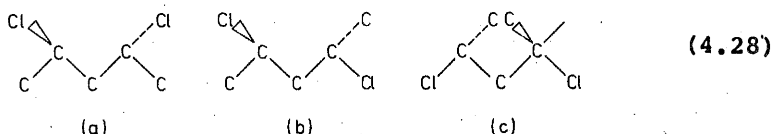
Inną strukturę ma poliakrylonitryl otrzymany w rodnikowej homogenicznej polimeryzacji w temp. 200 K (promienie γ). Ma on skład: $i = 0{,}36$, $h = 0{,}64$, $s = 0$. Jest to więc stereoblokowy polimer o układzie typu:



(4.27)

Otrzymanie takiego polimeru w wyższej temperaturze prowadzi już do powstania polimeru ataktycznego o składzie: $i = 0{,}37$, $h = 0{,}35$, $s = 0{,}12$.

Świadczy to, że mikrostruktura polimeru zależy od struktury monomeru w stanie przejściowym dla reakcji wzrostu łańcucha. Określone bowiem konfiguracje przestrzenne są bardziej prawdopodobne dla danego układu. Przykładem tego jest polichlorek winylu:



(4.28)

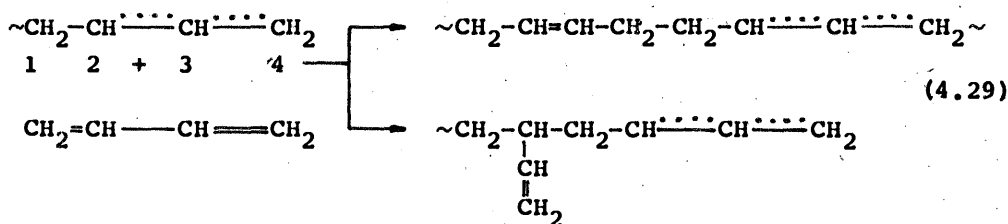
którego struktura syndiotaktyczna (a) jest bardziej dogodna od struktur izo- (b) lub syndiotaktycznej (c).

Z innych prac wiadomo, że w rodniku polimetakrylanu metylu praktycznie nie występują obroty wokół wiązania C-C i rodnik ten występuje jedynie w dwóch konformacjach, różniących się od siebie o 6,2 kJ/mol. Jeśli w stanie przejściowym niesparowany elektron zachowuje hybrydyzację sp^2, to przyłączający się monomer fiksuje daną konformację. Fiksacja bardziej dogodnej formy prowadzi do struktury syndiotaktycznej. Struktura polimeru jest wtedy określona tylko parametrem α, pod warunkiem, że hybrydyzacja w stanie przejściowym nie zmienia się w kierunku sp^3, czego w praktyce nie zaobserwowano.

Przy bardziej polarnych monomerach na konfigurację członu przyłączanego wpływają również dalsze segmenty łańcucha.

W przypadku monomerów dienowych zwiększa się jeszcze bardziej liczba konfiguracji zbudowania łańcucha.

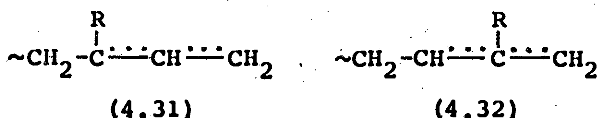
Przy polimeryzacji butadienu, wielkocząsteczkowy rodnik ma budowę podstawionego rodnika allilowego:



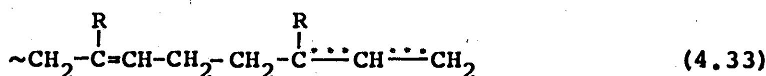
Taki łańcuch może przyłączać się do atomu 1 monomeru przez atom 4 lub 2, tworząc łańcuchy o budowie 1,4- lub 1,2-. Inne sposoby przyłączania są mniej dogodne i nie występują. Przy polimeryzacji dienu niesymetrycznego:



możliwe są dwa typy makrorodników z grupą allilową:

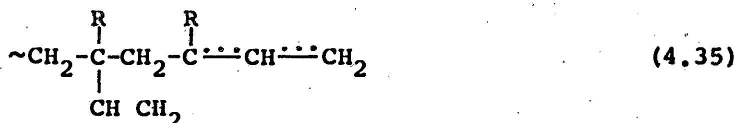


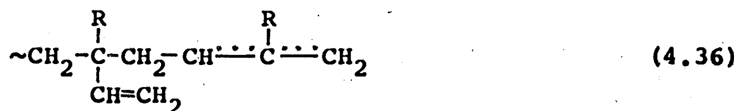
Takie makrorodniki mogą reagować z monomerem według 8 sposobów. Makrorodnik (4.31) przez atom 4 może przyłączać się do monomeru dwoma sposobami, mianowicie przez jego pozycję 1 [wzór (4.33)] lub 4 [wzór (4.34)]:





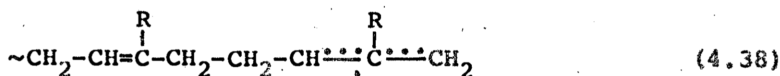
Analogicznie rodnik (4.31) przereaguje atomem 2 tworząc dwie odmiany związków z wiązaniem podwójnym w łańcuchu bocznym:

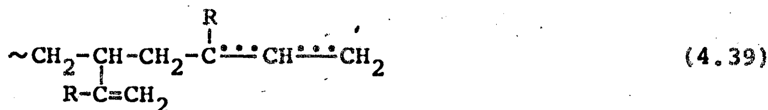


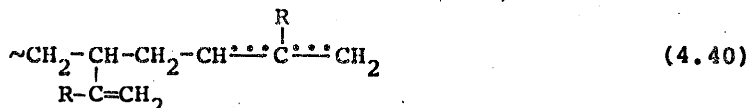


W identyczny sposób powstaną dalsze 4 odmiany w wyniku reagowania makrorodnika (4.32) z monomerem, przez co powstaną struktury:

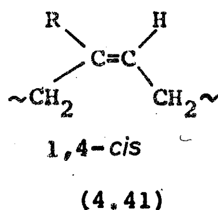

(4.37)


(4.38)

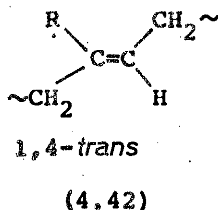

(4.39)


(4.40)

Bogactwo różnorodności tych układów strukturalnych powiększa jeszcze możliwość wystąpienia izomerii geometrycznej polimeru związanej z występowaniem w nim wiązań podwójnych. Możliwe są więc konfiguracje 1,4-*trans* i 1,4-*cis*:


1,4-*cis*

(4.41)


1,4-*trans*

(4.42)

Mogą to być więc regularne układy *cis*, *trans* lub mieszane. Ponieważ w strukturach 1,2- i 3,4- występuje asymetryczny atom węgla, możliwe jest powstawanie polimerów izo- lub syndiotaktycznych. Jednakże na drodze polimeryzacji rodnikowej jeszcze takich produktów nie otrzymano.

Przy tak ogólnie dużej liczbie dróg przebiegu procesu otrzymanie stereoregularnych polibutadienów lub pochodnych możliwe jest raczej innymi sposobami niż rodnikowe. Na drodze rodnikowej możliwe jest głównie wzbogacenie polimeru w jedną z form, a zwłaszcza 1,4-. Wraz ze wzrostem temperatury udział układów 1,2- nie zmienia się w polibutadienie, nie zależy od temperatury, a współczynnik $R = trans/cis$ zdąża do zera przy obniżaniu temperatury.

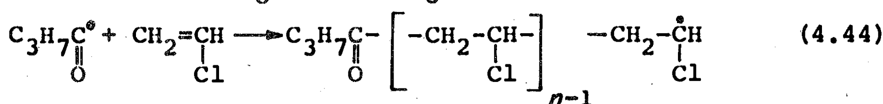
Silnie polarne monomery mogą być spolimeryzowane w sposób przestrzennie uporządkowany również w polimeryzacji rodnikowej (np. akrylonitryl). Najczęściej powstają struktury syndiotaktyczne, gdyż są one o 4 kJ/mol energetycznie dogodniejsze od izotaktycznych. Najkorzyst-

niejsze dla takich warunków jest stosowanie możliwie niskiej temperatury, czemu sprzyja z kolei stosowanie redoksowych układów katalitycznych. Duży wpływ mają również składniki środowiska reakcji. Stwierdzono to w przypadku aldehydów jako składników regulujących przestrzennie polimeryzację chlorku winylu do polimeru syndiotaktycznego. Wytwarza się wówczas kompleks (4.25), działający stereoregulująco na powstający monomer.

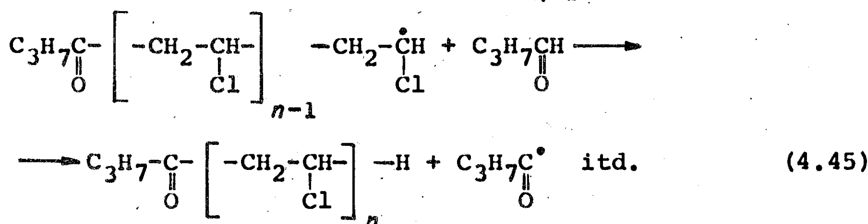
Nota bene okazało się, że aldehyd odgrywa w tej mieszaninie dodatkowo jeszcze inną rolę. Działa on jako rodnikowy telogen wobec chlorku winylu, co przedstawiono na przykładzie aldehydu masłowego:



$$C_3H_7C(=O)-H \longrightarrow C_3H_7C^{\bullet}(=O) + H^{\bullet} \qquad (4.43)$$



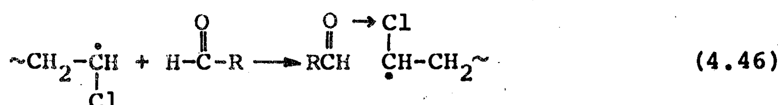
$$C_3H_7C^{\bullet}(=O) + CH_2{=}CH(Cl) \longrightarrow C_3H_7C(=O)-\left[-CH_2-CH(Cl)-\right]_{n-1}-CH_2-\overset{\bullet}{C}H(Cl) \qquad (4.44)$$



$$C_3H_7C(=O)-\left[-CH_2-CH(Cl)-\right]_{n-1}-CH_2-\overset{\bullet}{C}H(Cl) + C_3H_7CH(=O) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_3H_7-C(=O)-\left[-CH_2-CH(Cl)-\right]_{n}-H + C_3H_7C^{\bullet}(=O) \quad \text{itd.} \qquad (4.45)$$

Najbardziej prawdopodobny jest mechanizm działania aldehydu masłowego, przewidujący przejście przez kompleksy π, w których aldehyd spełnia rolę donora elektronów, rosnąca zaś makrocząsteczka - akceptora:



$$\sim CH_2-\overset{\bullet}{C}H(Cl) + H-C(=O)-R \longrightarrow RCH(=O) \cdots \overset{O\rightarrow Cl}{} \; \overset{\bullet}{C}H-CH_2\sim \qquad (4.46)$$

Tak powstały kompleks π zmniejsza reaktywność centrum aktywnego, przez co następuje zwiększenie jego wybiórczego reagowania. Układ ten może reagować selektywnie z formą przestrzennej konfiguracji przedostatniej jednostki monomeru, która będzie miała najniższą energię aktywacji. Jest to więc odmiana kompleksowo-rodnikowej polimeryzacji stereospecyficznej.

Na przebieg rodnikowej polimeryzacji stereospecyficznej wpływa dodatnio typ rozpuszczalnika. Im gorszy rozpuszczalnik, tym silniej są zaakcentowane skłonności układu do stereospecyficznej syntezy. W dobrych rozpuszczalnikach najkorzystniej powstają struktury statystyczne, nieuporządkowane.

Tabela 4.3

Mikrostruktura polistyrenu w zależności od katalizatora procesu polimeryzacji w heksanie jako rozpuszczalniku

Katalizator	1,4-*cis*	1,4-*trans*	1,2-	3,4-
Li-BuLi	24	0	0	6
Na-BuNa	0-4	35-48	7-10	40-55
K-BuK	0-20	40-58	7	35-55
Rb-Cs	5	50	8	38
Wolne rodniki	22	65	6	7
Kationowo	37	51	4	9
BuLi-THF (1:1)	63		1	39
Katalizator alfinowy		*trans*-winylowe 3,2		
VCl_3-$AlEt_3$	100	-	-	-
$TiCl_4$-$EtAlCl_2$-OEt_2	96	-	-	-
$TiCl_4$-Et_3Al		cyklizacje		

Tabela 4.4

Mikrostruktura polibutadienu w zależności od katalizatora polimeryzacji

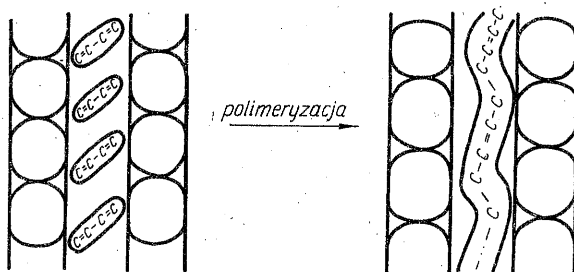
Katalizator	1,4-*cis*	1,4-*trans*	1,2-	3,4-
VCl_3-Et_3Al	-	100	-	-
TiI_4-Et_3Al	100	-	-	-
$V(AC)_3 \cdot AlR_3$	-	-	syndiotaktyczny Al/Cr < 1	
$Cr(Ac)_3 \cdot AlR_3$	-	-	izotaktyczny Al/Cr > 1	

Z tabel 4.3 i 4.4 widać, jak znacznie można zmienić mikrostrukturę polimeru i jego właściwości przez dobór katalizatora polimeryzacji. Z tych samych monomerów można otrzymywać wiele odmian polimeru o zróżnicowanych właściwościach.

Na przykład izotaktyczny polipropylen jest twardym krystalicznym polimerem mającym temperaturę topnienia około 449 K. Natomiast ataktyczny polipropylen ma właściwości lepkosprężyste, jest elastomerem o temperaturze „mięknienia” poniżej 273 K.

Na zakończenie rozdziału warto wspomnieć o znanych od dawna tzw. polimerach tunelowych. Otrzymuje się je (np. polibutadien) przez polimeryzację kompleksów dienów z tiomocznikiem. W kompleksach tych

cząsteczki tiomocznika są ułożone w układy tworzące kanały o przekroju heksagonalnym, wewnątrz których znajduje się butadien (rys. 4.1). Ze względu na trudności przestrzenne cząsteczki monomeru nie mogą obracać się, a ich końce stykają się z sobą. Tak upakowane cząsteczki monomeru, po zainicjowaniu polimeryzacji np. fotochemicznie, spolimeryzują z sobą w tym samym porządku, tworząc regularny polimer. W opisywanym przypadku będzie to 1,4-*trans*-polibutadien.



Rys. 4.1. Schemat polimeryzacji kanałowej butadienu

5. TELOMERYZACJA

Ostatnio coraz większym zainteresowaniem cieszą się polimery o stosunkowo małych masach cząsteczkowych. Nazywa się je *oligomerami*. Oligomery mogą być otrzymywane różnymi sposobami, jak:

a) w normalnym cyklu polimeryzacji, lecz w warunkach powodujących zatrzymanie procesu na małych stopniach polimeryzacji,

b) w reakcji nienasyconych monomerów ze związkami, które powodują właściwości przenoszenia łańcuchów; reakcje te nazwano *telomeryzacją*, a poszczególne reagenty noszą nazwy:

1) *taksomery*, *taksogeny* - monomery nienasycone,

2) *telogeny* - związki o charakterze przenośników łańcuchów.

Telomeryzacją nazywa się więc proces polimeryzacji taksomeru nienasyconego M przy udziale telogenu XY, z wytworzeniem produktów reakcji zwanych *telomerami*:



$$nM + XY \longrightarrow X\text{-}M_n\text{-}Y \qquad (5.1)$$

gdzie $n > 1$, najczęściej 10-30.

Masy cząsteczkowe telomerów są małe ze względu na zdolność telogenów do przenoszenia łańcucha, czyli następuje tzw. „końcowanie" łańcuchów. Termin ten w pewnym stopniu oddaje etymologiczne znaczenie nazwy, która wywodzi się z greckich słów: *telos* - koniec i *meros* - część. Terminu tego użyli Hanford i Joyce w latach czterdziestych XX w. Jest to proces polimeryzacji inicjowanej, można więc rozróżnić telomeryzację:

a) rodnikową,

b) anionową,

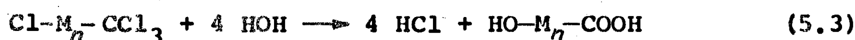
c) kationową.

Obecnie opracowano wiele różnych metod i sposobów otrzymywania telomerów. Do wielu celów bowiem przydatność związku wielkocząsteczkowego jest uwarunkowana odpowiednio małą masą cząsteczkową. Ponadto związki te mogą zawierać stosunkowo duże procentowo ilości innych pierwiastków, pochodzących z telogenu. Może to nadać telogenowi

specjalne właściwości, jak np. niepalność w przypadku wprowadzenia atomu chloru. Możliwe też jest otrzymanie w ten sposób nowych monomerów lub substratów do dalszych reakcji, np. wprowadzenie grup karboksylowych [równ. (5.3)], otrzymanie telomerów z monomeru i czterochlorku węgla [równ. (5.2)]:



$$nM + ClCCl_3 \longrightarrow Cl{-}M_n{-}CCl_3 \qquad (5.2)$$



$$Cl{-}M_n{-}CCl_3 + 4\ HOH \longrightarrow 4\ HCl + HO{-}M_n{-}COOH \qquad (5.3)$$

Są to procesy przeważnie skomplikowane i trudne do przeprowadzenia, zwłaszcza ze względu na skłonność do izomeryzacji produktów przejściowych lub końcowych.

5.1. TELOMERYZACJA JONOWA

Telomeryzacja jonowa występuje w przypadku jonowego inicjowania procesu. Rozróżnia się więc:

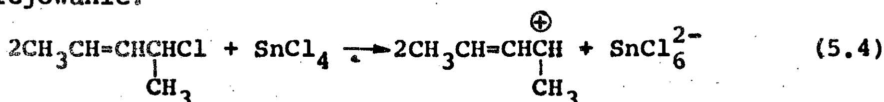
a) telomeryzację kationową,

b) telomeryzację anionową.

5.1.1. Telomeryzacja kationowa

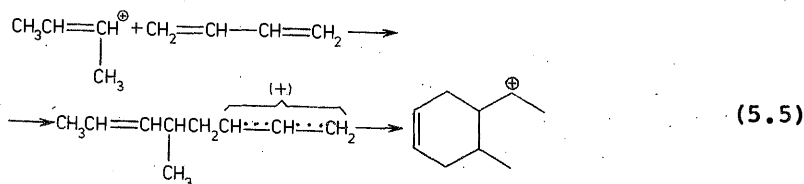
Telomeryzacja kationowa jest procesem katalizowanym katalizatorami kationowymi. Mechanizm telomeryzacji kationowej jest podobny do polimeryzacji kationowej. Proces składa się z etapów inicjowania, wzrostu łańcucha oraz zerwania łańcucha, co przedstawiono w reakcjach (5.4)-(5.9) na przykładzie telomeryzacji chlorowodorku piperylenu jako telogenu i butadienu jako taksogenu.

I. Inicjowanie:

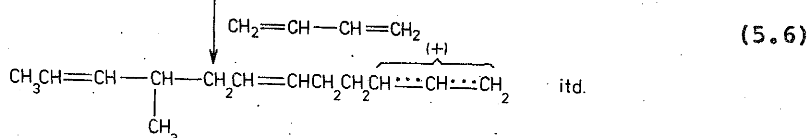


$$2CH_3CH{=}CHCH(CH_3)Cl + SnCl_4 \rightleftarrows 2CH_3CH{=}CH\overset{\oplus}{C}H(CH_3) + SnCl_6^{2-} \qquad (5.4)$$

II. Wzrost łańcucha:



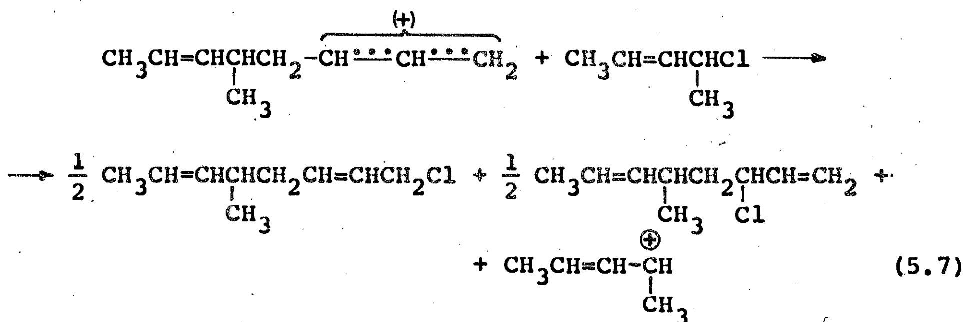
(5.5)



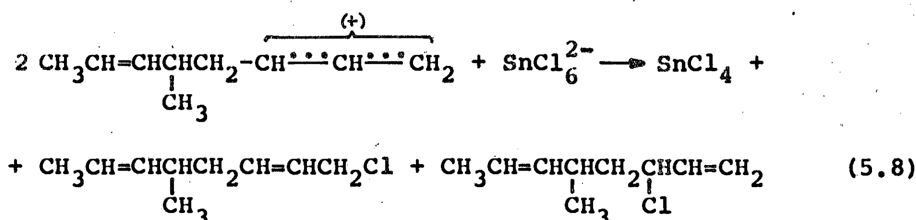
(5.6)

III. Zerwanie łańcucha:

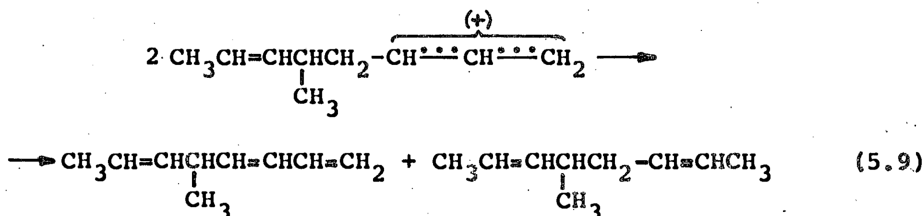
a) przez przeniesienie na monomer - telogen



b) regeneracja katalizatora

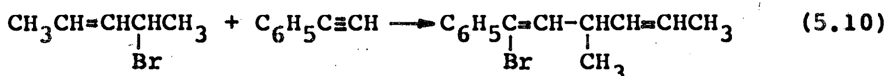


c) dysproporcjonowanie



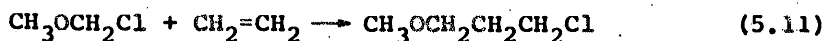
Z powyższego przykładu widać bogactwo możliwości powstawania różnych odmian związku na każdym stopniu przereagowania. Odmiany te powstają zarówno w etapie wzrostu łańcucha, gdzie możliwy jest nawet kierunek przebiegu przez związki cykliczne [wzór (5.5)] lub izomery łańcuchowe [wzór (5.6)]. Podobnie sprawa przedstawia się w dalszych etapach [wzory (5.7)-(5.9)].

Do tego rodzaju telomeryzacji mogą być użyte jako taksomery monomery winylowe, typu olefin, allilowych, dienów, a także z wiązaniami potrójnymi:

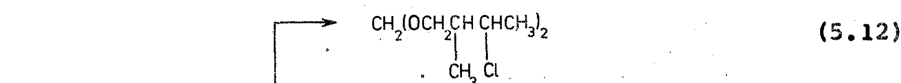


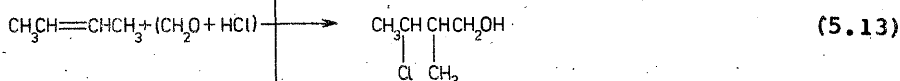
Jako telogeny mogą być użyte fluorowcowęglowodory, α-halogenoestry [wzór (5.11)], mieszaniny formaldehydu z halogenowodorami [wzory (5.12)-(5.17)], kwasy karboksylowe, acetale [wzory (5.18)-(5.20)],

chlorki kwasowe [wzory (5.21)-(5.23)] i inne. Mechanizm tych reakcji jest stosunkowo skomplikowany, co przedstawiają reakcje (5.15)-(5.17) na przykładzie propylenu:

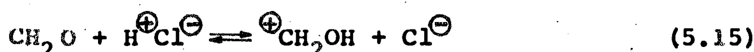


$$CH_3OCH_2Cl + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3OCH_2CH_2CH_2Cl \quad (5.11)$$

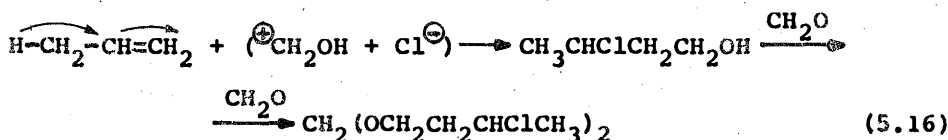






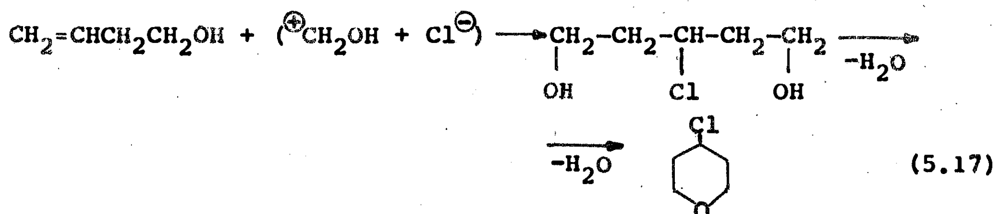


$$CH_2O + H^{\oplus}Cl^{\ominus} \rightleftharpoons {}^{\oplus}CH_2OH + Cl^{\ominus} \quad (5.15)$$

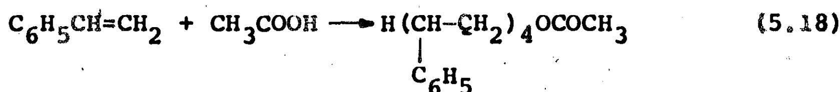


$$H{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + ({}^{\oplus}CH_2OH + Cl^{\ominus}) \longrightarrow CH_3CHClCH_2CH_2OH \xrightarrow{CH_2O}$$

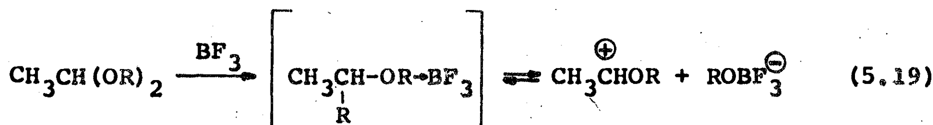
$$\xrightarrow{CH_2O} CH_2(OCH_2CH_2CHClCH_3)_2 \quad (5.16)$$



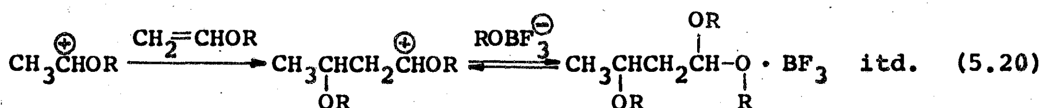
$$CH_2{=}CHCH_2CH_2OH + ({}^{\oplus}CH_2OH + Cl^{\ominus}) \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}{-}CH_2{-}\underset{Cl}{CH}{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow[-H_2O]{}$$



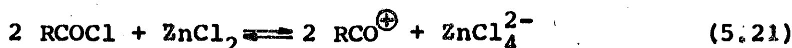
$$C_6H_5CH{=}CH_2 + CH_3COOH \longrightarrow H(\underset{C_6H_5}{CH}{-}CH_2)_4OCOCH_3 \quad (5.18)$$



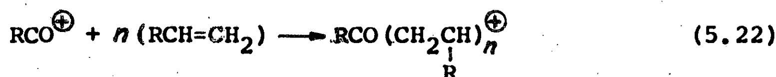
$$CH_3CH(OR)_2 \xrightarrow{BF_3} \left[CH_3\underset{R}{CH}{-}OR{\rightarrow}BF_3\right] \rightleftharpoons CH_3\overset{\oplus}{C}HOR + ROBF_3^{\ominus} \quad (5.19)$$



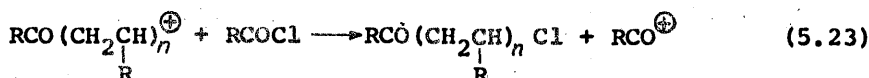
$$CH_3\overset{\oplus}{C}HOR \xrightarrow{CH_2=CHOR} CH_3\underset{OR}{CH}CH_2\overset{\oplus}{C}HOR \xrightleftharpoons{ROBF_3^{\ominus}} CH_3\underset{OR}{CH}CH_2\overset{OR}{CH}{-}\underset{R}{O} \cdot BF_3 \text{ itd.} \quad (5.20)$$



$$2\ RCOCl + ZnCl_2 \rightleftharpoons 2\ RCO^{\oplus} + ZnCl_4^{2-} \quad (5.21)$$



$$RCO^{\oplus} + n(RCH{=}CH_2) \longrightarrow RCO(CH_2\underset{R}{CH})_n^{\oplus} \quad (5.22)$$



$$RCO(CH_2\underset{\displaystyle R}{CH})_n^{\oplus} + RCOCl \longrightarrow RCO(CH_2\underset{\displaystyle R}{CH})_n Cl + RCO^{\oplus} \qquad (5.23)$$

5.1.2. Telomeryzacja anionowa

Jest to dziedzina znacznie mniej opanowana od telomeryzacji kationowej. Jako katalizatorów używa się metali alkalicznych, ich wodorków, amidów, alkoholanów lub alkilometali. Najbardziej znane są reakcje olefin lub olienów z alkiloaryIami:



$$CH_2{=}CH_2 + C_6H_5CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C_6H_5 \qquad (5.24)$$

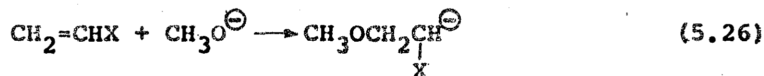
$$CH_2{=}CH_2 + C_6H_5CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5 \qquad (5.25)$$

pochodnych α, β-nienasyconych kwasów tłuszczowych z alkoholami lub z amoniakiem czy aminami oraz α-tlenków organicznych ze związkami z czynnymi atomami wodoru. W reakcjach transmetylowania często ze względu na stosunkowo duże szybkości reakcji przeniesienia powstają jedynie dimery [wzór (5.24)] zamiast oligomerów [wzór (5.25)].

α, β-Nienasycone kwasy karboksylowe reagują z alkoholami w obecności alkoholanów. Reakcja ta w zależności od warunków może przebiegać jako monomeryczna (przyłączenie alkoholu do wiązania podwójnego zgodnie z regułą Markownikowa) lub jako telomeryzacja, a nawet polimeryzacja anionowa, aż do związków wielkocząsteczkowych.

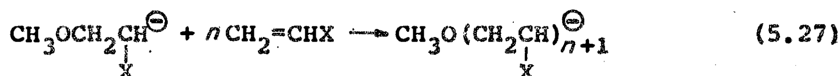
Głównym czynnikiem skierowującym jest obecność nadmiaru alkoholu w stosunku do nienasyconego kwasu. Większe nadmiary telogenu prowadzą do niższych stopni polimeryzacji. Ogólny mechanizm procesu przedstawiają reakcje (5.26)-(5.28), gdzie X oznacza np. -COOH:

1) zainicjowanie



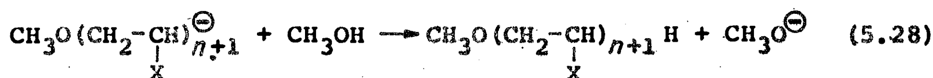
$$CH_2{=}CHX + CH_3O^{\ominus} \longrightarrow CH_3OCH_2\underset{\displaystyle X}{CH}^{\ominus} \qquad (5.26)$$

2) wzrost łańcucha



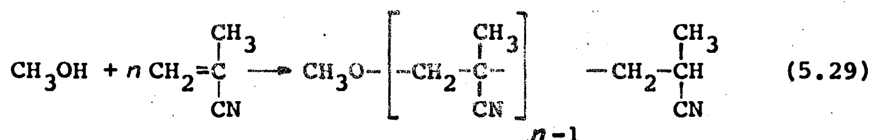
$$CH_3OCH_2\underset{\displaystyle X}{CH}^{\ominus} + n\,CH_2{=}CHX \longrightarrow CH_3O(CH_2\underset{\displaystyle X}{CH})_{n+1}^{\ominus} \qquad (5.27)$$

3) przeniesienie łańcucha



$$CH_3O(CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{CH})_{n+1}^{\ominus} + CH_3OH \longrightarrow CH_3O(CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{CH})_{n+1}H + CH_3O^{\ominus} \qquad (5.28)$$

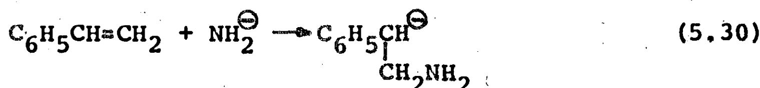
Opracowano otrzymywanie telomerów metakrylanu metylu i metakrylonitrylu z metanolem w dwumetyloformamidzie:



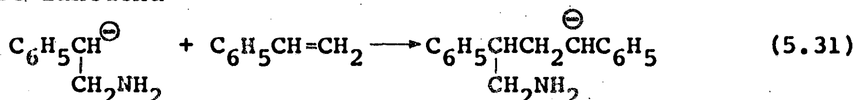
Możliwe jest również powstawanie produktów cyklicznych.

W reakcji związków nienasyconych z aminami lub amoniakiem możliwe jest powstanie telomerów według mechanizmu przedstawionego reakcjami (5.30)-(5.32) na przykładzie styrenu w ciekłym amoniaku w obecności amidku sodu:

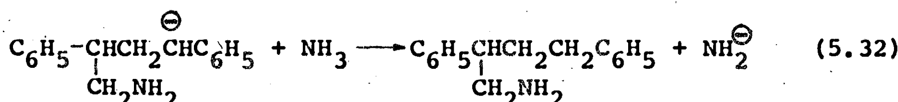
1) inicjowanie



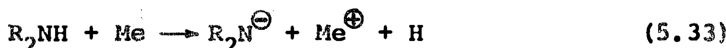
2) wzrost łańcucha



3) przeniesienie łańcucha



Analogicznie przebiega telomeryzacja z aminami drugorzędowymi:



lub



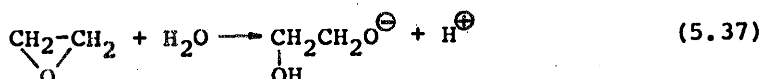


i przyłączenie anionu imidowego do wiązania podwójnego itd.:

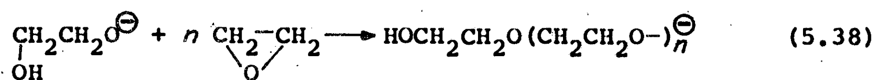


Interesujące są też procesy telomeryzacji α-tlenków organicznych, np. tlenku etylenu z wodą w obecności metali alkalicznych [równ. (5.37)-(5.39)]:

1) zainicjowanie



2) wzrost łańcucha

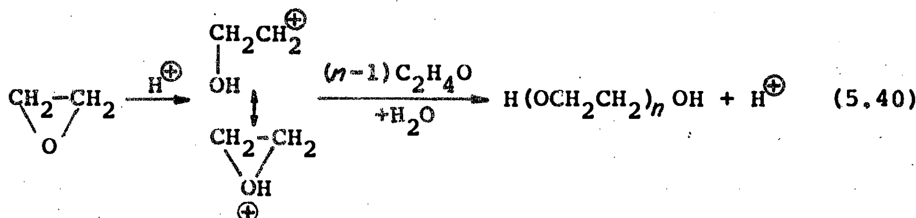


3) przeniesienie łańcucha



Zamiast wody może być użyty alkohol. Możliwe jest także otrzymanie w ten sposób polimerów.

Organiczne α-tlenki mogą również telomeryzować kationowo:



5.2. TELOMERYZACJA RODNIKOWA

Telomeryzacja rodnikowa przebiega przez stadia rodnikowe. Jej ogólny mechanizm jest równie skomplikowany jak telomeryzacji jonowej i przedstawiają go schematycznie równania (5.41)-(5.48):

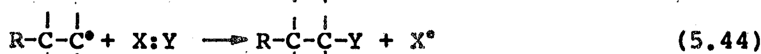
1) zainicjowanie





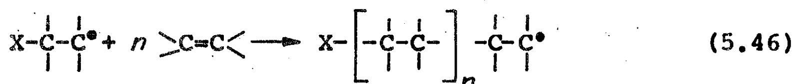
lub



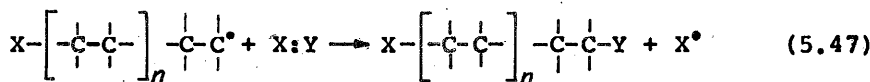




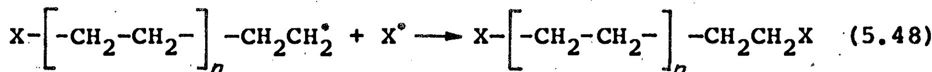
2) wzrost łańcucha



3) przeniesienie łańcucha



4) zerwanie łańcucha



Telomeryzację rodnikową można inicjować tymi samymi źródłami rodników jak i polimeryzację rodnikową. Są to: inicjatory rodniko-

twórcze, fotoliza, radioliza lub termoliza. Stosowane są również indukowane sposoby rozpadu inicjatorów, układy redoks. Interesująca jest możliwość użycia do tego celu inicjatorów nierodnikowych, jak np. alifatyczne aminy, szczególnie trójetanoloamina w obecności niedużych ilości związków żelaza lub miedzi. Proces polega na reagowaniu amin z CCl_4 w obecności soli miedzi jako katalizatora:



$$Cu^{2+} + RCH_2NR'R'' \longrightarrow Cu^{+} + R\dot{C}HNR'R'' + H^{+} \quad (5.49)$$



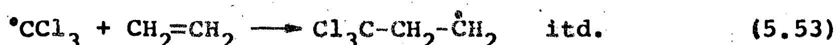
$$Cu^{+} + CCl_4 \longrightarrow CuCl^{+} + {}^{\bullet}CCl_3 \quad (5.50)$$



$${}^{\bullet}CCl_3 + RCH_2NR'R'' \longrightarrow CHCl_3 + R\dot{C}HNR'R'' \quad (5.51)$$



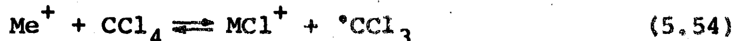
$$R\dot{C}HNR'R'' + CuCl^{+} \longrightarrow RCHClNR'R'' + Cu^{+} \quad (5.52)$$



$${}^{\bullet}CCl_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Cl_3C{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \quad \text{itd.} \quad (5.53)$$

W ten sposób opracowano liczne syntezy dla różnych monomerów i różnych telogenów, jak np. chloroform.

Przypisuje się też zainicjowaniu charakter łańcuchowy, np. reakcje (5.54)-(5.56), gdzie jon metalu Me^{+} może inicjować łańcuch generacji rodników i telogenów jedną z trzech dróg:



$$Me^{+} + CCl_4 \rightleftharpoons MCl^{+} + {}^{\bullet}CCl_3 \quad (5.54)$$



$$Me^{+} + CCl_4 \rightleftharpoons Me^{2+} + {}^{\bullet}CCl_3 + Cl^{-} \quad (5.55)$$

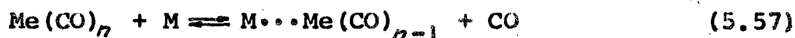


$$Me^{2+} + Cl^{-} \rightleftharpoons MeCl^{+} \quad (5.56)$$

Na razie mechanizm ten nie został jeszcze do końca wyjaśniony.

Jako katalizatory telomeryzacji niektórych monomerów mogą być użyte karbonylki metali. Możliwe jest telomeryzowanie etylenu za pomocą związków generujących grupy ${}^{\bullet}CCl_3$ (CCl_4, $CHCl_3$, $CCl_3COOC_2H_5$) w obecności pięciokarbonylku żelaza lub sześciokarbonylku chromu. Natomiast nie są one aktywne dla związków nie wydzielających ${}^{\bullet}CCl_3$.

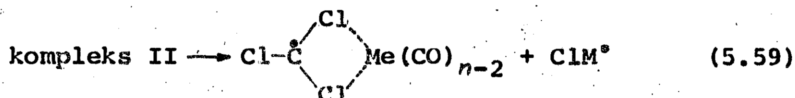
Zaproponowany mechanizm przedstawiają reakcje:



$$Me(CO)_n + M \rightleftharpoons M{\cdots}Me(CO)_{n-1} + CO \quad (5.57)$$



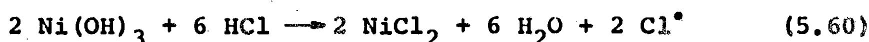
$$M{\cdots}Me(CO)_{n-1} + CCl_4 \longrightarrow \text{kompleks II} + CO \quad (5.58)$$



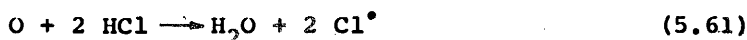
$$\text{kompleks II} \longrightarrow Cl{-}\dot{C}\begin{smallmatrix} Cl \\ \\ Cl \end{smallmatrix}Me(CO)_{n-2} + ClM^{\bullet} \quad (5.59)$$

gdzie M oznacza monomer, Me - metal.

Z licznych innych zespołów katalitycznych interesujący jest układ wodorotlenek niklu i chlorowodór jako telogen:



$$2\ Ni(OH)_3 + 6\ HCl \longrightarrow 2\ NiCl_2 + 6\ H_2O + 2\ Cl^\bullet \qquad (5.60)$$



$$O + 2\ HCl \longrightarrow H_2O + 2\ Cl^\bullet \qquad (5.61)$$



$$Cl^\bullet + M \longrightarrow ClM^\bullet \qquad (5.62)$$



$$ClM^\bullet + (n-1)M \longrightarrow ClM_n^\bullet \xrightarrow{Cl} ClM_nCl \qquad (5.63)$$

Fotolityczną rodnikową telomeryzację ilustruje reakcja etylenu z fosgenem [równ. (5.64)-(5.72)]:

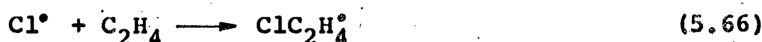
1) inicjacja



$$COCl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^\bullet COCl + Cl^\bullet \qquad (5.64)$$

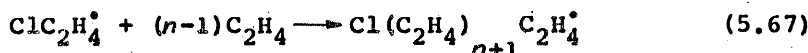


$${}^\bullet COCl \longrightarrow CO + Cl^\bullet \qquad (5.65)$$



$$Cl^\bullet + C_2H_4 \longrightarrow ClC_2H_4^\bullet \qquad (5.66)$$

2) wzrost łańcucha

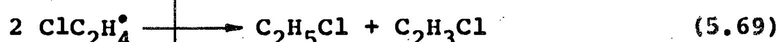


$$ClC_2H_4^\bullet + (n-1)C_2H_4 \longrightarrow Cl(C_2H_4)_{n+1}C_2H_4^\bullet \qquad (5.67)$$

3) zerwanie łańcucha



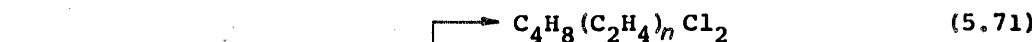
$$2\ ClC_2H_4^\bullet \longrightarrow (C_2H_4Cl)_2 \qquad (5.68)$$



$$2\ ClC_2H_4^\bullet \longrightarrow C_2H_5Cl + C_2H_3Cl \qquad (5.69)$$



$$2\ ClC_2H_4^\bullet \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + C_2H_4 \qquad (5.70)$$



$${}^\bullet C_4H_8Cl + Cl(C_2H_4)_{n-1}C_2H_4^\bullet \longrightarrow C_4H_8(C_2H_4)_nCl_2 \qquad (5.71)$$



$${}^\bullet C_4H_8Cl + Cl(C_2H_4)_{n-1}C_2H_4^\bullet \longrightarrow C_4H_9Cl + CH_2{=}CH(C_2H_4)_{n-1}Cl \qquad (5.72)$$

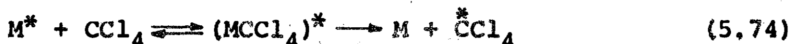
W ten sposób można fotolizować inicjatory, które w typowych warunkach polimeryzacji nie reagują, jak np. telomeryzacja perfluoropropylenu; pięciofluorochlorek siarki w wyniku fotolizy wydziela rodniki chloru, które inicjują następnie telomeryzację perfluoropropylenu:



$$SF_5Cl \xrightarrow{h\nu} {}^\bullet SF_5 + Cl^\bullet \qquad (5.73)$$

Analogicznie do fotolizy, możliwe jest zainicjowanie rodnikowej telomeryzacji przez radiolizę, np. promieniami γ z ^{60}Co. Powstają wówczas rodnikowe produkty radiolizy, które następnie inicjują telomeryzację monomeru. Jednakże w odróżnieniu od fotochemicznej katalizy,

radioliza nie przebiega selektywnie, tak że w mieszaninie reakcyjnej powstają pod działaniem promieni rodniki nie tylko z telogenu, lecz i pozostałych składowych, zwłaszcza monomeru, rozpuszczalnika. Monomer pochłaniając energię z promieniowania może ją z kolei przekazać czterochlorkowi węgla, który może dalej ulegać dezaktywacji lub rozpadowi rodnikowemu:

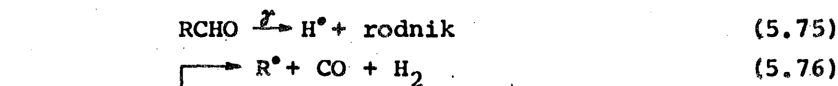


$$M^* + CCl_4 \rightleftharpoons (MCCl_4)^* \longrightarrow M + \overset{*}{C}Cl_4 \qquad (5.74)$$

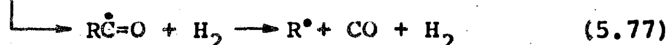
Stadium inicjowania radiacyjnego jest z zasady wielostopniowym, skomplikowanym procesem, jak to widać na przykładzie aldehydów:



$$RCHO \xrightarrow{\gamma} H^{\bullet} + \text{rodnik} \qquad (5.75)$$



$$H^{\bullet} + RCHO \longrightarrow R^{\bullet} + CO + H_2 \qquad (5.76)$$



$$H^{\bullet} + RCHO \longrightarrow R\dot{C}{=}O + H_2 \longrightarrow R^{\bullet} + CO + H_2 \qquad (5.77)$$



$$R^{\bullet} + RCHO \longrightarrow RH + R\dot{C}{=}O \qquad (5.78)$$

W ostatnich latach rozwinięto termiczną telomeryzację rodnikową. Zastosowano w niej telogeny zdolne do dysocjacji na rodniki w temp. 473-773 K. Rodniki te z kolei z monomerami tworzą telomery. W tabeli 5.1 przedstawiono energie dysocjacji wybranych telogenów, a w tabeli 5.2 - optymalne temperatury reakcji dla różnych telogenów.

T a b e l a 5.1

Energia dysocjacji telogenów

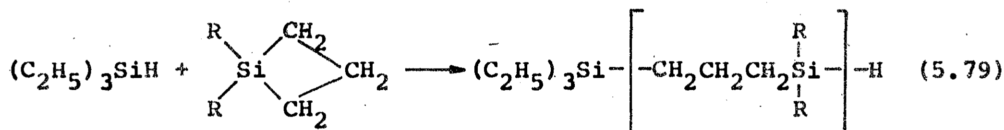
Telogen	E_D, kJ/mol
$F_3C{-}I$	23,86
$Cl_3C{-}Br$	20,51
$Br_3C{-}Br$	20,51
$F_3C{-}Br$	26,80
$Cl_3C{-}Cl$	28,47
$F_3C{-}CN$	34,75
$\geq Si{-}H$	30,98

T a b e l a 5.2

Temperatury reakcji telogenu

Wiązanie	C-I	C-Cl	Si-H	$CF_3{-}CN$
Temperatura, K	450-540	430-540	550-580	570-770

Oryginalnym przykładem jest telomeryzacja termiczna krzemocyklobutanów z trójetylosilanem:

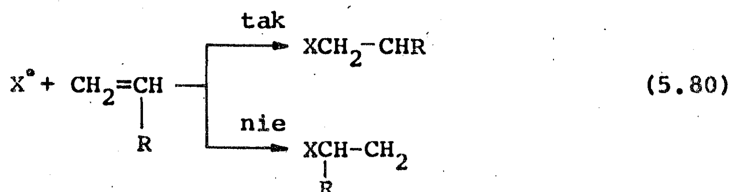


$$(C_2H_5)_3SiH + R_2Si(CH_2)_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3Si-\left[-CH_2CH_2CH_2\overset{R}{\underset{R}{Si}}-\right]-H \qquad (5.79)$$

5.2.1. Ogólny mechanizm telomeryzacji rodnikowej

Najbardziej skłonne do telomeryzacji rodnikowej są monomery typu $CH_2=CHR$, gdzie R jest podstawnikiem nie zawierającym allilowych atomów wodoru.

Kolejność przyłączania fragmentów telogenu do monomeru zależy od różnych czynników. Rodnik przyłącza się do monomeru przede wszystkim w sposób prowadzący do powstania bardziej stabilnego nowego rodnika, a więc najlepiej do atomu węgla niepodstawionego, jako że każdy podstawnik będzie bardziej stabilizować rodniki niż atom wodoru:



(5.80)

Według tego samego prawa następuje wzrost łańcucha, a więc występuje przyłączenie typu ,,głowa do ogona''. Kolejność przyłączania zależy z kolei od polarności i zdolności do polaryzacji monomeru i telogenu. Przy niesprzyjającym doborze może w ogóle nie dojść do połączenia się z sobą rodnika telogenu i monomeru (np. etery winylowe, które nie są zdolne do tego typu telomeryzacji).

6. KOPOLIMERYZACJA

6.1. WIADOMOŚCI WSTĘPNE

6.1.1. Otrzymywanie kopolimerów

Kopolimery są to związki wielkocząsteczkowe, których mer składa się z dwu lub więcej reszt monomerów, czyli z tzw. k o m o n o m e r ó w:


-A-A-A- homopolimer   -A-B-A-B- kopolimer

W poprzednich rozdziałach wspomniano już o niektórych metodach otrzymywania kopolimerów, mianowicie stereoblokowych oraz telomerów. Są to jedynie szczególne przypadki, gdyż sposobów otrzymywania kopolimerów jest więcej. Metody te mogą być podzielone według różnych kryteriów, a zwłaszcza:

1) drogi otrzymywania, np. bezpośrednio lub pośrednio,
2) typu wyjściowych reagentów,
3) mechanizmu polimeryzacji.

Metody klasyfikowane według drugiego sposobu można podzielić według trzech zasadniczych typów reagentów wyjściowych:

1) bezpośrednia reakcja różnych monomerów,
2) reagowanie związku małocząsteczkowego z oligomerem lub polimerem:
   a) telomeryzacja,
   b) kopolimeryzacja blokowa,
   c) szczepienie polimerów,
   d) usieciowanie za pomocą utwardzaczy,
3) reagowanie z sobą polimerów
   a) reagowanie „żyjących" polimerów,
   b) skrzyżowanie makrołańcuchów,
   c) usieciowanie polimerów.

Do pierwszej grupy metod należą typowe procesy otrzymywania kopolimerów przez kopolimeryzację w odróżnieniu od omawianej poprzednio homopolimeryzacji:



$$nA + nB \longrightarrow (-A-B-)_n \qquad (6.1)$$

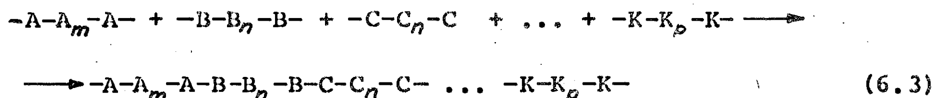
W drugiej grupie metod otrzymywania kopolimerów znajdują się już specjalne przypadki i rozwiązania.

Telomeryzacja jest bardzo szczególnym przypadkiem kopolimeryzacji, gdyż drugi składnik reagujący czyni to w specjalny sposób, a mianowicie rozpoczynając i zakańczając łańcuch oligomeru. W kopolimeryzacji blokowej, za pośrednictwem „żyjących" polimerów tworzy się kopolimery o specyficznym składzie i właściwościach. Szczepienie polimerów polega na reagowaniu monomeru w ten sposób, że rozwijany łańcuch jest związany chemicznie ze środkowymi partiami łańcucha polimeru szczepionego. I w końcu reagowanie polimerów z sobą może być realizowane różnymi sposobami. Może to być reagowanie z sobą dwóch lub większej liczby żywych polimerów, w wyniku czego powstają kopolimery blokowe, przy czym w przypadku jednofunkcyjnych polimerów otrzymuje się kopolimery podwójne:



$$A_m-A- + B_n-B- \longrightarrow A_m-A:B-B_n \qquad (6.2)$$

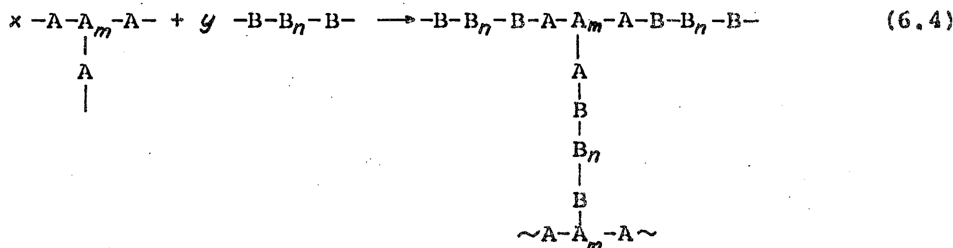
Przy użyciu „żyjących" polimerów dwufunkcyjnych możliwe jest w zasadzie teoretycznie nieograniczone krzyżowanie:



$$-A-A_m-A- + -B-B_n-B- + -C-C_n-C + \ldots + -K-K_p-K- \longrightarrow$$

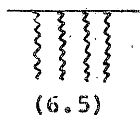
$$\longrightarrow -A-A_m-A-B-B_n-B-C-C_n-C- \ldots -K-K_p-K- \qquad (6.3)$$

natomiast przy polimerach o jeszcze większej funkcyjności można w ten sposób doprowadzić do wzajemnego usieciowania blokowych kopolimerów:

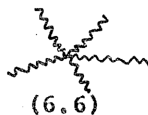


W przypadku dwufunkcyjnych żywych polimerów istotna jest kolejność wprowadzania poszczególnych żywych polimerów, a w razie użycia jednorazowej mieszaniny wyjściowej, o budowie kopolimeru zadecydują wzajemne szybkości reagowania poszczególnych żywych polimerów. Przy

użyciu środków o specjalnych układach rozmieszczenia centrów aktywnych można otrzymać z żyjących polimerów kopolimery o szczególnych strukturach, jak kopolimery grzebieniowe (6.5) lub gwiazdkowe (6.6):

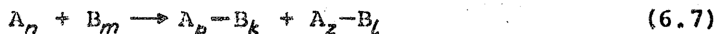


(6.5)



(6.6)

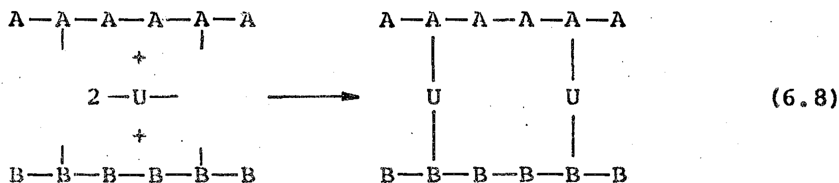
Skrzyżowanie łańcuchów polimerów może również prowadzić do powstania kopolimerów blokowych:



$$A_n + B_m \longrightarrow A_p - B_k + A_z - B_l \qquad (6.7)$$

gdzie $n = p + z, m = k + l$. Można to zrealizować np. w mechanicznej obróbce polimerów.

Otrzymanie kopolimerów może też być zrealizowane za pośrednictwem nawet małocząsteczkowego związku, zdolnego do jednoczesnego reagowania z obydwu typami polimeru i to z ich grupami funkcyjnymi nie znajdującymi się na końcu łańcucha. Powstają wówczas usieciowane kopolimery blokowe:



Z przedstawionych procesów typową kopolimeryzacją jest jedynie pierwsza grupa metod.

Możliwe jest zróżnicowanie procesów otrzymywania kopolimerów według mechanizmu procesu:

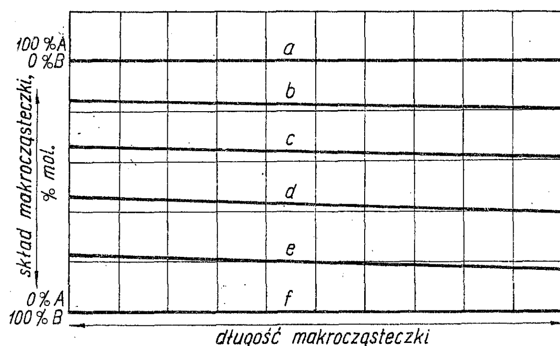
1) przez polimeryzację addycyjną,

2) przez polikondensację.

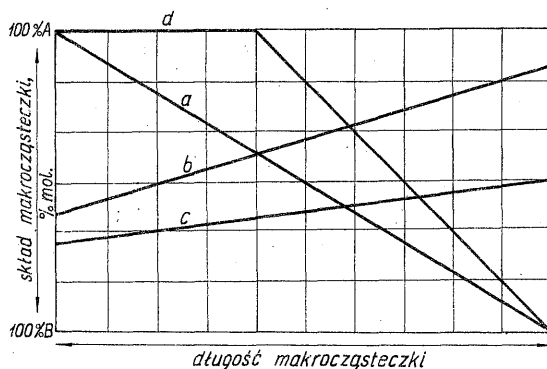
Z przedstawionego materiału jest widoczne, że metoda kopolimeryzacji stanowi poważny i interesujący kierunek rozwoju związków wielkocząsteczkowych. W zależności od sposobu zrealizowania procesu kopolimeryzacji można otrzymać z tych samych typów monomerów odmiany polimerów o znacznie zróżnicowanych właściwościach.

Skład kopolimeru w zależności od udziału i rozkładu poszczególnych monomerów w łańcuchu może być przedstawiony w komunikatywny sposób za pomocą wykresów przedstawiających udział poszczególnych monomerów wzdłuż średniego łańcucha.

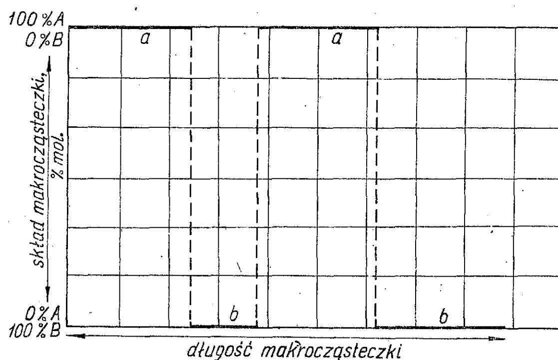
Układy symetryczne, tj. homopolimerów i kopolimerów, przedstawia rys. 6.1, a układy o zmiennych zestawach - rys. 6.2. W ten sposób



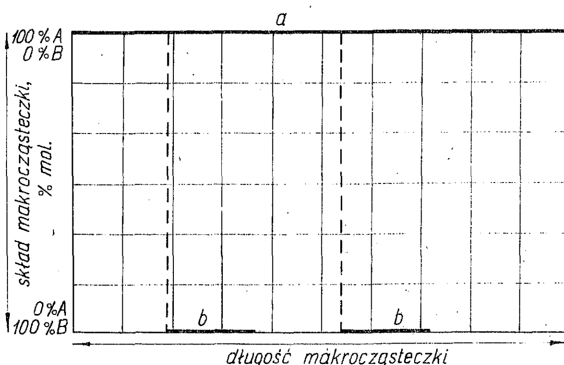
Rys. 6.1. Rozkład reszt monomerów wzdłuż łańcucha makrocząsteczki o jednakowym układzie (homopolimery – *a* i *f*, syntetyczne kopolimery – *b*, *c*, *d*, *e*)



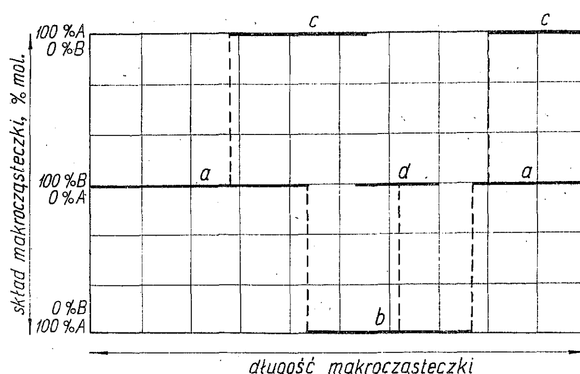
Rys. 6.2. Rozkład reszt monomerów wzdłuż łańcucha o zmiennym składzie kopolimerów: *a* – tzw. „diagonalnych", *b* i *c* – o regularnie zmiennym składzie, *d* – asymetrycznych



Rys. 6.3. Rozkład reszt monomerów w kopolimerach blokowych



Rys. 6.4. Rozkład reszt monomerów w kopolimerach szczepionych: *a* - homopolimer, *b* - przyszczepy



Rys. 6.5. Rozkład reszt monomerów w kopolimerach szczepionych blokowo: *a*, *b* - homobloki, *c*, *d* - przyszczepy

można również scharakteryzować kopolimery blokowe i szczepione, jak to przedstawiono na rys. 6.3-6.5.

Pod pojęciem procesu kopolimeryzacji rozumie się proces otrzymania kopolimerów przez polimeryzację, co z kolei można jeszcze podzielić według mechanizmu procesu na:

1) kopolimeryzację rodnikową,
2) kopolimeryzację jonową.

6.1.2. Teoria kopolimeryzacji

Przy zetknięciu z sobą, w warunkach reakcji, kilku różnych monomerów, np. A i B, możliwe są dwa skrajne ich spolimeryzowania:

1) monomery ulegną homopolimeryzacji,
2) monomery przereagują z sobą.

Kopolimeryzacja nastąpi wówczas, gdy prawdopodobieństwo przereagowania z sobą monomerów, tj. P_{aa} lub P_{bb}, będzie nie większe od prawdopodobieństwa wzajemnego przereagowania monomerów, tj. P_{ab}. W skrajnym przypadku, kiedy P_{ab} będzie największe z pozostałych, uzyska się kopolimer o regularnym powtarzaniu się merów A i B:



-A-B-A-B-A-B-A-B- (6.9)

Takie kopolimery nazywa się p r z e m i e n n y m i. Możliwe są także takie układy poszczególnych monomerów, że kopolimer składa się w pewnych swych fragmentach z mikrobloków monomeru A lub B (koplimery statystyczne lub blokowe):



-AAAAA-B-B-A-B-AA-BBB- (6.10)

Powstanie poszczególnych struktur zależy od prawdopodobieństwa poszczególnych procesów, a te z kolei zależą od reaktywności monomerów w stosunku do siebie i obcego monomeru. Prawdopodobieństwa te można obliczyć z teoretycznych równań.

6.1.3. Ogólne równanie kopolimeryzacji

Najprostszym wyrazem składu kopolimeru jest równanie Walla, które w nowoczesnej formie przedstawia się następująco:

$$n = rx \tag{6.11}$$

gdzie: x - stosunek ilościowy monomerów w mieszaninie reagującej [A] : [B], $r = k_a / k_b$ - względne szybkości przyłączania się monomeru A i B do rosnącego łańcucha, $n = a/b$ - stosunek molowy poszczególnych monomerów w kopolimerze.

Możliwe jest stosowanie jednoczesnego kopolimeryzowania dwóch lub większej liczby monomerów.

6.2. KOPOLIMERYZACJA RODNIKOWA

6.2.1. Układy dwóch monomerów

W reakcji dwóch monomerów możliwe są przedstawione w tab. 6.1 wersje połączeń zainicjowanych rodników z komonomerami. Z przytoczonych możliwości reakcje (6.12) i (6.13) są procesami homopolimeryzacji, a reakcje (6.14) i (6.15)-kopolimeryzacji.

Jednakże w określonych sytuacjach procesy homopolimeryzacji mogą przebiegać w rosnącym łańcuchu kopolimeru, wzbogacając obszary

T a b e l a 6.1

Równanie kopolimeryzacji dwóch monomerów

X	Reakcja		Równanie szybkości reakcji	Numer wzoru
	substraty	produkt		
1	$-A^{\bullet}+A$	$-AA^{\bullet}$	$v_x = k_{aa}[A^{\bullet}][A]$	(6.12)
2	$-A^{\bullet}+B$	$-AB^{\bullet}$	$v_x = k_{ab}[A^{\bullet}][B]$	(6.13)
3	$-B^{\bullet}+B$	$-BB^{\bullet}$	$v_x = k_{bb}[B^{\bullet}][B]$	(6.14)
4	$-B^{\bullet}+A$	$-BA^{\bullet}$	$v_x = k_{ba}[B^{\bullet}][A]$	(6.15)

mikroblokowe. Dla tych przypadków możliwe jest wyprowadzenie równań na ogólną szybkość przyłączania do łańcucha monomeru A [równ. (6.16)] lub B [równ. (6.17)]:

$$a = v_a = -\frac{d[A]}{dt} = k_{aa}[A^{\bullet}][A] + k_{ba}[B^{\bullet}][A] \qquad (6.16)$$

$$b = v_b = -\frac{d[B]}{dt} = k_{bb}[B^{\bullet}][B] + k_{ab}[A^{\bullet}][B] \qquad (6.17)$$

Jak widać, szybkość włączania się danego monomeru, a więc i jego ogólny molowy udział w kopolimerze a lub b, jest równa sumie szybkości procesów cząstkowych, w których monomer przyłącza się raz do swego, raz do obcego rodnika.

W przypadku osiągnięcia stanu stacjonarnego, szybkości głównych procesów są sobie równe:

$$k_{ab}[A^{\bullet}][B] = k_{ba}[B^{\bullet}][A] \qquad (6.18)$$

Stąd

$$[B^{\bullet}] = \frac{k_{ab}[A^{\bullet}][B]}{k_{ba}[A]} \qquad (6.19)$$

Z równania (6.19) wynika, że układ kopolimeryzujący będzie zdążał do wytworzenia dynamicznej równowagi, gdyż przy zwiększeniu się szybkości reagowania aktywnego końca polimeru z jednym z dwóch monomerów następuje zwiększenie molowego udziału tego drugiego monomeru w kopolimerze. Z kolei stopniowo zwiększa to prawdopodobieństwo jego przereagowania zamiast pierwszego. Dzieląc więc równania (6.16) i (6.17) przez siebie oraz uwzględniając równ. (6.19), a także oznaczając, że

$$\frac{k_{aa}}{k_{ab}} = r_1 \quad \text{i} \quad \frac{k_{bb}}{k_{ba}} = r_2$$

gdzie r_1 i r_2 są tzw. stałymi kopolimeryzacji, otrzymuje się tzw. różniczkowe równanie kopolimeryzacji:

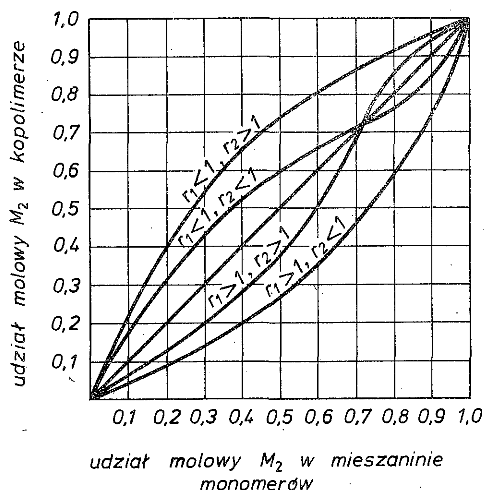
$$\frac{d[A]}{d[B]} \approx \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]} \qquad (6.20)$$

Jeśli zaś wprowadzi się do równ. (6.20) pojęcie x z równ. (6.11), otrzymuje się:

$$\frac{a}{b} = n = \frac{r_1 x + 1}{r_2/x + 1} \qquad (6.21)$$

Powyższe równania określają również skład ilościowy kopolimeru, o czym decydują wartości r_1 i r_2. Charakteryzują one prawdopodobieństwo reagowania rodnika z danym monomerem. Gdy $r > 1$, wówczas monomer reaguje najchętniej ze swoim monomerem, a gdy $r < 1$ - z obcym. W zależności od wartości iloczynu $r_1 r_2$ można przewidywać przebieg kopolimeryzacji. Gdy $r_1 r_2 \geqslant 1$, poszczególne cząsteczki monomerów przyłączają się do kopolimeru w sposób przypadkowy, zależny od składu mieszaniny monomerów. Natomiast gdy $r_1 r_2 < 1$, prawdopodobieństwa przeplatania się różnych monomerów zwiększają się.

W przypadku większej aktywności monomeru B od A kopolimer będzie zawierał zawsze większą ilość monomeru aktywniejszego, bez względu na ilościowy skład mieszaniny monomerów. Stan taki przedstawiają krzywe (rys. 6.6) dla $r_1 = 0,1$ i $r_2 = 10$ oraz dla sytuacji odwrotnej, tj.



Rys. 6.6. Zawartość monomeru M_2 w kopolimerze w zależności od składu molowego mieszaniny komonomerów

$r_1 = 10$ i $r_2 = 0,1$. Natomiast gdy $r_1 = r_2 = 0,135$, skład kopolimeru jest zależny od składu wyjściowego monomerów, tak że poza punktem przegięcia krzywej kopolimer jest bogatszy w jeden z monomerów. W punkcie przegięcia kopolimer ma identyczny skład jak w mieszaninie wyjściowej. Krzywa odwrotna, gdy $r_1 = r_2 = 7,4$, w zasadzie jest nierealna, gdyż w takim układzie każdy z monomerów najchętniej reaguje z własnym rodnikiem. W efekcie powstałyby mieszaniny homopolimerów.

Z przedstawionych równań widać, że w wyniku takich procesów powstają kopolimery, które mają stale zmienny skład, podobnie jak to ma miejsce przy destylacji mieszanin cieczy.

Możliwe jest również osiągnięcie k o p o l i m e r y z a c j i a z e o t r o p o w e j, tj. procesu, w którym stosunek molowy monomeru w kopolimerze i mieszaninie wyjściowej jest taki sam. Warunek ten charakteryzuje wzór:

$$\frac{[A]_{pol}}{[B]_{pol}} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \tag{6.22}$$

stąd $(r_1[A] + [B])/(r_2[B] + [A]) = 1$, czyli $[A](r_1-1) = [B](r_2-1)$ i

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \tag{6.23}$$

Azeotrop powstaje, gdy $(r_2 - 1)/(r_1 - 1) > 0$, co realizuje się przy jednoczesnym spełnieniu warunków:

$$r_1 > 1 \quad \text{i} \quad r_2 > 1$$

lub

$$r_1 < 1 \quad \text{i} \quad r_2 < 1$$

Odpowiada to sytuacji, w której obydwa typy rosnących rodników łatwiej reagują ze swoimi monomerami, tj. $k_{aa} > k_{ab}$ i $k_{bb} > k_{ba}$, lub z różnoimiennymi, tj. $k_{aa} < k_{ab}$ i $k_{bb} < k_{ba}$. W przypadku zaś warunku: $r_1 = r_2 = 1$, gdy M_1 i M_2 reagują jednakowo z każdym rodnikiem, otrzymuje się azeotropowy kopolimer przy każdym molowym składzie mieszaniny monomerów. Jeśli natomiast

$$\frac{[A]}{[B]} \neq \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$$

Tabela 6.2

Stałe kopolimeryzacji niektórych monomerów

Monomer A	Monomer B										
	styren	metylowinyloketon	metakrylan metylu	akrylonitryl	bezwodnik maleinowy	chlorek winilidenu	N-winylopirolidon	chlorek winylu	chlorek allilu	octan winylu	eter winylowoetylowy
Styren	1	0,35	0,46	0,04	0,0	0,085	0,1	0,02	0,16	0,01	0,0
Metylowinyloketon	0,29	1,0	0,94	0,61	0,006	0,55	0,05	0,10	0,05	0,05	0,0004
Metakrylan metylu	0,52	0,91	1,0	0,18	0,02	0,24	0,02	0,0	0,0	0,015	0,0009
Akrylonitryl	0,41	1,78	1,35	1,0	0,0	0,37	0,06	0,02	0,05	0,061	0,0
Bezwodnik maleinowy	0,04	5,73	6,7	6,0	1,0	1,35	0,16	0,29	8,6	0,055	0,00003
Chlorek winilidenu	1,85	1,8	2,53	0,91	0,01	1	0,21	0,3	0,14	0,0	0,0017
N-Winylopirolidon	8	1,43	5,0	0,18	0,08	0,98	1	0,38	0,21	0,24	0,09
Chlorek winylu	17	8,3	13	3,28	0,008	3,2	0,53	1	0,60	0,23	0,018
Chlorek allilu	31,5	15,7	50	3,0	0,04	6,8	0,23	1,57	1	0,7	0,021
Octan winylu	55	7,0	20	4,05	0,03	3,6	2,0	1,68	0,67	1	0,0
Eter winylowoetylowy	90	14,5	33,5	5,0	0,0015	10,1	11,2	5,60	2,03	3,0	1

to skład kopolimeru będzie ulegać stałym zmianom z przebiegiem polimeryzacji. Można jednak w celowy sposób zmniejszać niejednorodność takiego kopolimeru przez stałe dozowanie jednego z monomerów.

Znając powyższe parametry (tab. 6.2) można wyliczyć skład kopolimeru ze składu mieszaniny wyjściowej:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{1}{2r_1}\left\{(x - 1) + \left[(x - 1)^2 + 4r_1 r_2 x\right]^{1/2}\right\} \tag{6.24}$$

Dokładnie przemienne kopolimery uzyskuje się, gdy monomery nie są zdolne do homopolimeryzacji, tj. $k_{aa} = k_{bb} = 0$, lecz są skłonne do reagowania z cudzym monomerem, tj. gdy $k_{ab} > 0$ i $k_{ba} > 0$, a $r_1 = r_2 = 0$. Przykładem takiej pary jest bezwodnik maleinowy oraz 1,2-dwufenyloetylen ($r_1 = 0,03$, $r_2 = 0,003$). Tak zwane idealne kopolimery powstają, gdy:

$$\frac{k_{aa}}{k_{ba}} = \frac{k_{ba}}{k_{bb}}, \qquad r_1 r_2 = 1$$

Interpretuje się to tak, że tendencja rodnika A do reagowania przede wszystkim ze swoim monomerem jest kompensowana tendencją łatwiejszego reagowania rodnika B z monomerem A. Układ taki ma przypadkowe zestawy składu monomeru w polimerze.

6.2.2. Układy trójskładnikowe - terpolimery

W miarę zwiększania się liczby jednocześnie z sobą kopolimeryzujących monomerów, często zwanych k o m o n o m e r a m i, rośnie do kwadratu liczba kombinacji aktów przereagowania centrum aktywnego (tab. 6.3). Ostatnio kopolimery takie nabierają coraz większego znaczenia. Wiele cennych efektów uzyskano przez kopolimeryzację trzech monomerów. Takie kopolimery nazwano t e r p o l i m e r a m i.

Analogicznie do układów dwuskładnikowych, część zdarzeń dotyczy homopolimeryzacji [wzory (6.25), (6.29), (6.33)], a inne kopolimeryzacji [wzory (6.26)-(6.28), (6.30)-(6.32)]. Podobnie jednak jak w poprzednich przypadkach również i tutaj istotna jest częstotliwość powstawania poszczególnych aktów. Przy występowaniu większej lub mniejszej zależności reagowania w kolejnych aktach wzrostu łańcucha, uzyskuje się kopolimery bardziej lub mniej przemienne, do blokowych włącznie. Natomiast w przypadku wyłącznego powtarzania

T a b e l a 6.3

Równania kopolimeryzacji trzech monomerów

X	Reakcja		Równanie szybkości reakcji	Numer wzoru
	substraty	produkt		
1	$A^{\bullet} + A$	$AA^{\bullet}$	$v_x = k_{aa}[A^{\bullet}][A]$	(6.25)
2	$A^{\bullet} + B$	$AB^{\bullet}$	$v_x = k_{ab}[A^{\bullet}][B]$	(6.26)
3	$A^{\bullet} + C$	$AC^{\bullet}$	$v_x = k_{ac}[A^{\bullet}][C]$	(6.27)
4	$B^{\bullet} + A$	$BA^{\bullet}$	$v_x = k_{ba}[B^{\bullet}][A]$	(6.28)
5	$B^{\bullet} + B$	$BB^{\bullet}$	$v_x = k_{bb}[B^{\bullet}][B]$	(6.29)
6	$B^{\bullet} + C$	$BC^{\bullet}$	$v_x = k_{bc}[B^{\bullet}][C]$	(6.30)
7	$C^{\bullet} + A$	$CA^{\bullet}$	$v_x = k_{ca}[C^{\bullet}][A]$	(6.31)
8	$C^{\bullet} + B$	$CB^{\bullet}$	$v_x = k_{cb}[C^{\bullet}][B]$	(6.32)
9	$C^{\bullet} + C$	$CC^{\bullet}$	$v_x = k_{cc}[C^{\bullet}][C]$	(6.33)

się w podobnych łańcuchach aktów jednoimiennego reagowania [wzory (6.25), (6.29), (6.33)], produkt stanowi mieszanina trzech homopolimerów A_n, B_n i C_n.

Na podstawie przedstawionych równań można wyprowadzić równania ubytku poszczególnych monomerów w czasie reakcji:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{aa}[A^{\bullet}][A] + k_{ba}[B^{\bullet}][A] + k_{ca}[C^{\bullet}][A] \qquad (6.34)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{ab}[A^{\bullet}][B] + k_{bb}[B^{\bullet}][B] + k_{cb}[C^{\bullet}][B] \qquad (6.35)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{ac}[A^{\bullet}][C] + k_{bc}[B^{\bullet}][C] + k_{cc}[C^{\bullet}][C] \qquad (6.36)$$

W przypadku układu stacjonarnego uzyskuje się porównanie z sobą trzech stanów, w których ubytek rodników monomeru A, B, C jest równoważony szybkością pojawiania się analogicznych rodników:

$$v_2 + v_3 = v_4 + v_7 \qquad (6.37)$$

$$v_4 + v_6 = v_2 + v_8 \qquad (6.38)$$

$$v_7 + v_8 = v_3 + v_6 \qquad (6.39)$$

Na podstawie równań (6.34)-(6.39) można wyprowadzić równanie składu kopolimerów potrójnych:

$$d[A] : d[B] : d[C] = m_a : m_b : m_c =$$

$$= [A]\left(\frac{[A]}{r_{ab}\, r_{ca}} + \frac{[B]}{r_{ab}\, r_{bc}} + \frac{[C]}{r_{ca}\, r_{bc}}\right)\left([A] + \frac{[B]}{r_{ab}} + \frac{[C]}{r_{ac}}\right) :$$

$$: [B]\left(\frac{[A]}{r_{ab}\, r_{ca}} + \frac{[B]}{r_{ab}\, r_{bc}} + \frac{[C]}{r_{cb}\, r_{ac}}\right)\left([B] + \frac{[A]}{r_{ba}} + \frac{[C]}{r_{bc}}\right) :$$

$$: [C]\left(\frac{[A]}{r_{ac}\, r_{ba}} + \frac{[B]}{r_{bc}\, r_{ab}} + \frac{[C]}{r_{ac}\, r_{bc}}\right)\left([C] + \frac{[A]}{r_{ca}} + \frac{[B]}{r_{cb}}\right) \quad (6.40)$$

gdzie $r_{ab} = k_{aa}/k_{ab}$, $r_{ac} = k_{aa}/k_{ac}$, $r_{ba} = k_{bb}/k_{ba}$, $r_{bc} = k_{bb}/k_{bc}$, $r_{ca} = k_{cc}/k_{ca}$, $r_{cb} = k_{cc}/k_{cb}$.

Mając dane wyjściowe wyznaczone eksperymentalnie dla jednego monomeru, można na podstawie równ. (6.40) teoretycznie obliczyć skład kopolimeru. Jeśli jeden lub dwa monomery nie są zdolne do homopolimeryza-

T a b e l a 6.4

Porównanie składów obliczonych i praktycznie otrzymanych wieloskładnikowych kopolimerów (w % mol.)

Układ	Monomery	Zawartość monomeru		
		w mieszaninie wyjściowej	w kopolimerze	
			obliczona	otrzymana
I	styren	32,0	65,7	67,1
	akrylonitryl	48,8	33,7	32,5
	chlorek winylu	19,2	0,6	0,4
II	styren	30,2	70,5	70,4
	akrylonitryl	15,4	26,4	26,2
	chlorek winylu	54,4	3,1	3,4
III	styren	60	75,5	76,1
	akrylan metylu	20	23,4	22,8
	chlorek winylu	20	1,1	1,1
IV	styren	25,21	41,5	40,7
	akrylan metylu	25,48	27,4	25,5
	akrylonitryl	25,40	24,7	25,8
	chlorek winylu	23,91	6,4	8,0

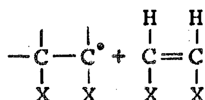
cji, równ. (6.40) należy odpowiednio przekształcić, aby było rozwiązywalne. Zasadniczą zaletą zastosowania tego równania jest możliwość przewidywania przebiegu terpolimeryzacji na podstawie prostych układów dwuskładnikowych. Wyniki obliczeń są dostatecznie zbliżone do uzyskiwanych w praktyce (tab. 6.4, układy I-III). Można w ten sposób wyliczyć z podobnym skutkiem i więcej składnikowe układy, np. czteromonomerowe (tab. 6.4, układ IV).

6.2.3. Reaktywność komonomerów

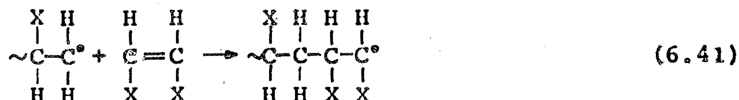
Reaktywność monomerów w stosunku do rodników swoich i obcych decyduje o składzie kopolimeru. Znane są pary, które kopolimeryzują, a nie są zdolne do homopolimeryzacji, i znane są układy, w których powstają mieszaniny homopolimerów.

O reaktywności komonomerów rodnikowych decydują podobne czynniki jak i w homopolimeryzacji, z tym że czasami z różnym skutkiem. Są to czynniki steryczne i rezonansowo-polarne.

Stopień oddziaływania czynników sterycznych zależy od wielkości podstawników przy wiązaniu podwójnym monomeru winylowego, ich liczby oraz połączeń. Z wielopodstawnikowych pochodnych jedynie atomy fluoru nie powodują poważniejszych odstępstw w przebiegu procesu polimeryzacji. Dla różnych podstawników niesymetrycznie dwupodstawione pochodne są stosunkowo najbardziej reaktywne. Symetrycznie dwupodstawione pochodne są praktycznie nieprzydatne do homopolimeryzacji:



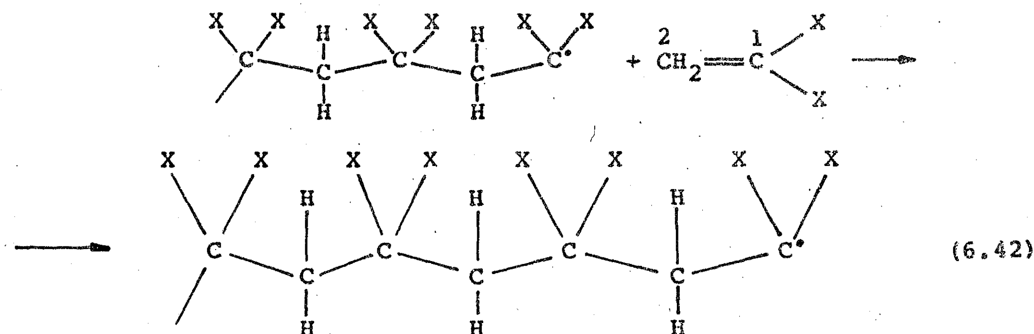
jednakże mogą kopolimeryzować z różnymi monomerami o mniejszej liczbie podstawników:



(6.41)

Przy homopolimeryzacji 1,1-dwupodstawionych pochodnych etylenu, po użyciu elektronów π monomeru na wytworzenie wiązania σ z łańcuchem, następuje przekształcenie monomeru do konfiguracji tetraedrycznej. Do zrealizowania tego konieczne jest odgięcie do tyłu ciężkich pod-

stawników przy 1 atomie węgla monomeru, czemu jednakże przeszkadzają takie same podstawniki poprzedniej cząsteczki monomeru, wbudowanej w łańcuch polimeru:



$$\longrightarrow \quad (6.42)$$

Nie zatrzymuje to wprawdzie procesu polimeryzacji czy kopolimeryzacji, jednakże wywołuje powstanie dodatkowych napięć wewnątrzłańcuchowych. Jest to powodem zwiększenia skłonności takich kopolimerów do depolimeryzacji.

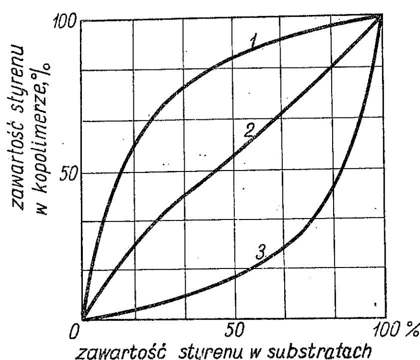
Układy rezonansowe wpływają również na proces kopolimeryzacji, podobnie jak na procesy polimeryzacji. Niesprzężony monomer jest mało reaktywny, natomiast jego rodnik odznacza się dużą reaktywnością. W większości układów o $r_1 r_2 < 1$ reaktywność monomeru zależy przede wszystkim od charakteru atakującego rodnika. W związku z tym wytwarza się większe uprzywilejowanie procesów przeplatania różnych monomerów, nie zaś homopolimeryzacji. Najsilniej zaakcentowane tendencje do wytwarzania przemiennych kopolimerów występują w przypadku kopolimeryzacji monomerów różniących się typem podstawnika. Monomery zawierające podstawniki o charakterze nukleofilowym mają pewien nadmiar ładunków ujemnych w wiązaniu podwójnym w stosunku do monomerów mających pewien niedobór tych ładunków wskutek oddziaływania podstawników elektrofilowych. Następuje wówczas naturalne przyciąganie między monomerem o różnoimiennych ładunkach. Powoduje to występowanie struktur przemiennych kopolimeru. Zjawisko to łatwo jest zaobserwować na klasycznym już przykładzie, opracowanym przez Lewisa, porównującym zawartość styrenu w kopolimerze w zależności od mechanizmu reakcji kopolimeryzacji (tab. 6.5, rys. 6.7).

Przedstawiony przebieg tłumaczy się większą elektronową gęstością wiązania π styrenu niż metakrylanu metylu. W kopolimeryzacji rodnikowej obydwa komonomery przyłączają się do końca łańcucha na przemian (r_1 = 0,46 i r_2 = 0,52). W kopolimeryzacji jonowej zaś

T a b e l a 6.5

Zawartość styrenu w kopolimerze w zależności od mechanizmu kopolimeryzacji z równomolową ilością metakrylanu metylu

Katalizator	Mechanizm kopolimeryzacji	Zawartość styrenu w kopolimerze na początku procesu, %	Temperatura, K
Nadtlenek benzoilu	rodnikowy	51	333
$SnCl_4$	kationowy	99	303
Sód metaliczny	anionowy	1	303



Rys. 6.7. Skład kopolimeru metakrylanu metylu i styrenu w zależnośności od mechanizmu procesu: *1* - kationowy, *2* - rodnikowy, *3* - anionowy

przebieg zależy od jej typu. W kopolimeryzacji kationowej elektrododatni koniec rosnącego łańcucha chętniej reaguje z monomerem o zwiększonej gęstości elektronowej, a więc styrenem. W efekcie powstaje kopolimer będący praktycznie homopolimerem styrenu. Natomiast w warunkach kopolimeryzacji anionowej sytuacja jest odwrotna, tak że w łańcuchu znajduje się prawie wyłącznie monomer o charakterze elektrododatnim, tj. metakrylan metylu.

Im większa jest różnica w polarności lub w donorowo-akceptorowych właściwościach monomeru, tym większą tendencję wykazują one do przemienności łączenia się.

Reaktywność komonomerów zależy więc od typu podstawników przy atomie węgla związanym wiązaniem wielokrotnym. Wpływa to na szyb-

T a b e l a 6.6

Iloczyny stałych kopolimeryzacji różnych par monomerów w temp. 333 K

	OW	B	St	OA	CW	MM	CWin	AM	MWK	ClA	MN	AN	EF
OW													
B													
St		1,08											
OA	0,3												
CW	0,39		0,34										
MM	0,3	0,19	0,26										
CWin	0,1		0,16			0,61							
AM			0,14										
MWK			0,10										
ClA			0,054	0,3				0,8					
MN			0,05	0,3		0,43							
AN	0,25		0,02		0,07	0,24	0,34				1,1		
EF	0,004		0,02		0,06		0,56						

Oznaczenia: OW - octan winylu, B - butadien, St - styren, OA - octan allilu, CW - chlorek winylu, MM - metakrylan metylu, CWin - chlorek winylu, AM - akrylan metylu, MWK - metylowinyloketon, ClA - chloroakrylan, MN - metakrylonitryl, AN - akrylonitryl, EF - dwuetylofumaron.

kość i kierunek reagowania. Jest to dobrze widoczne w tab. 6.6, przedstawiającej iloczyny stałych kopolimeryzacji.

Ponieważ aktywność komonomerów jest zależna od donorowo-akceptorowego charakteru ich podstawników, można ją wyrazić w półilościowych wzorach Alfreya-Price'a tzw. schematu $Q-e$:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j) \qquad (6.43)$$

gdzie k_{ij} - stałe szybkości ataku monomeru j za pomocą rodnika i, Q_j - średnia reaktywność monomeru, e_i, e_j - polarność rodnika i monomeru.

W przypadku koreakcji dwóch różnych monomerów j i k z danym wolnym rodnikiem i uzyskuje się:

$$r = \frac{k_{ij}}{k_{ik}} = \frac{Q_j}{Q_k} \exp\left[-e_i(e_j - e_k)\right] \qquad (6.44)$$

W ten sposób można obliczać współczynniki reaktywności znanego monomeru z innymi monomerami. Natomiast niemożliwe jest przewidzenie kopolimeryzacji pary nowych komonomerów.

6.3. KOPOLIMERYZACJA JONOWA

Kopolimeryzacja może również przebiegać według mechanizmu jonowego: kationowego lub anionowego. Proces ten w stosunku do kopolimeryzacji rodnikowej ma pewne analogie, ale i wiele specyficznych różnic.

W kopolimeryzacji kationowej występują analogiczne do rodnikowej możliwości reagowania karbojonów z monomerem swoim lub obcym. Równanie kopolimeryzacji kationowej ma więc identyczny kształt jak rodnikowej. Jednakże skład kopolimeru w dużym stopniu zależy od budowy monomeru. Można przyjąć, że w polimeryzacji jonowej występują tendencje przede wszystkim do homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji blokowej. Iloczyn współczynników reaktywności kopolimeryzacji jonowej przedstawia wartości r_1, $r_2 \geqslant 1$, co świadczy o braku tendencji do przemienności. Wykazano to na przykładzie kopolimeryzacji styrenu i metakrylanu metylu (tab. 6.5).

Przebieg kopolimeryzacji jonowej jest bardzo skomplikowany, tak że pomimo zgromadzenia w literaturze stosunkowo dużego materiału dowodowego, wiele jest jeszcze problemów nie wyjaśnionych, a liczne są formułowane na zasadzie przybliżeń i hipotez. Wynika to głównie z bardziej skomplikowanego charakteru przebiegu tych procesów, a także ich większej czułości na oddziaływanie czynników zewnętrznych na reaktywność monomerów.

6.3.1. Reaktywność monomeru w kopolimeryzacji kationowej

Wpływ budowy monomeru. Reaktywność monomerów w kopolimeryzacji kationowej jest zależna od trwałości karbojonów powstałych z monomerów. W tym przypadku również obowiązuje zasada, że bardziej reaktywny monomer tworzy najmniej aktywny karbojon, czyli że o przebiegu kopolimeryzacji decyduje reaktywność karbojonu. Jest ona zależna nie tylko od samego monomeru, ale i od właściwości powstałego karbojonu, związanego z nim przeciwjonu, a także od polarności środowiska reakcji oraz temperatury.

W tabeli 6.7 przedstawiono wartości współczynników reaktywności monomerów dla ważniejszych par monomerów.

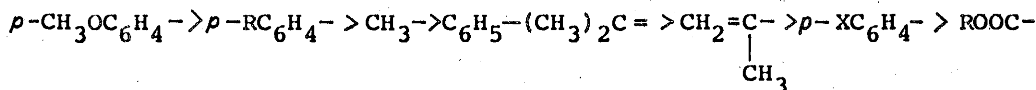
Czynniki przestrzenne odgrywają tutaj mniejszą rolę niż w kopolimeryzacji rodnikowej. Tłumaczy się to tym, że atak karbojonu następuje prostopadle do osi wiązania podwójnego, kiedy atak rodnika przebiega wzdłuż osi wiązania. Większy wpływ na reaktywność karbojonu wywierają czynniki polarne, wywołane podstawnikami.

Tabela 6.7

Współczynniki kopolimeryzacji kationowej niektórych monomerów

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Katalizator	Rozpuszczalnik
Izobutylen	styren	1,60	0,17	0,25	$SnCl_4$	C_2H_5Cl
		3,5	0,33	1,15	prom. γ	C_2H_5Cl
		9,02				
Izobutylen	butadien	1,5	0,01	-	$AlCl_3$	CH_3Cl
Izobutylen	formaldehyd	-	-	-	prom. γ	aceton
Propylen	izopren	0,23	0,50	0,11	BF_3	CH_2Cl_2
Trójoksan	styren	-	-	-	$BF_3O(C_2H_5)_2$	-
Tlenek propylenu	epichlorohydryna gliceryny	0,6	1,8	1,08	$FeCl_3$	-

Poniższy szereg przedstawia wzrost reaktywności monomerów w zależności od typu podstawnika:



Jednakże w polimeryzacji jonowej różnice w polarności komonomerów prowadzą do innych rezultatów niż w kopolimeryzacji rodnikowej (tab. 6.5).

Wpływ rozpuszczalnika. Bardzo istotny wpływ na przebieg kopolimeryzacji kationowej wywiera typ rozpuszczalnika, a zwłaszcza wartość jego stałej dielektrycznej. Wielkość ta może wpływać zarówno na szybkość, jak i kierunek kopolimeryzacji jonowej. Wpływ ten może być wieloraki, tak że do chwili obecnej problem nie został jeszcze wyjaśniony do końca.

W niektórych rozpuszczalnikach monomery reagują szybciej, w innych wolniej, a w innych w ogóle nie reagują (tab. 6.8). W niektórych zaś układach stała dielektryczna rozpuszczalnika w ogóle nie wywiera wpływu na przebieg kopolimeryzacji.

Te skomplikowane zjawiska nie zostały jeszcze do końca wyjaśnione. W każdym bądź razie przypisuje się możliwości występowania następujących wpływów rozpuszczalnika na kopolimeryzację kationową:

a) powodujące zmiany dysocjacji pary jonowej,

b) powodujące zmiany stopni zasocjowania, np. kwadrupole,

Tabela 6.8

Wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika na wartość stałej kopolimeryzacji kationowej

Rozpuszczalnik	D	Katalizator	r_1 izobutylen	r_2 p-chlorostyren
Heksan	1,8	$AlBr_3$	1,01	1,02
Nitrobenzen	36	$AlBr_3$	14,7	0,15
Nitrometan	38	$AlBr_3$	22,5	0,7
Nitrobenzen	38	$SnCl_4$	8,6	1,2
Heksan	1,8	$SnCl_4$	nie przebiega	1,2

c) powodujące zmiany solwatacji poszczególnych jonów lub ich aglomeratów,

d) powodujące zmiany szybkości dyfuzji środowiska, co również będzie rzutować na wartość r,

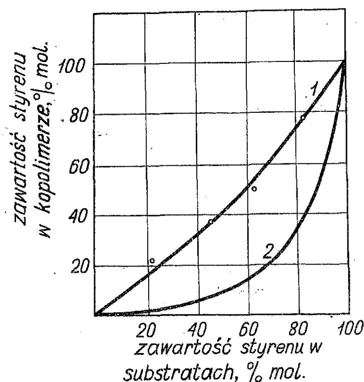
e) dodatek rozpuszczalnika może powodować zmiany reaktywności karbojonów; na licznych przykładach wykazano, że bardziej aktywny kation organiczny jest mniej podatny na zmiany stałej dielektrycznej środowiska niż kation mniej aktywny, np. karbokation α-metylostyrenu jest bardziej stabilny od karbokationu p-chlorostyrenu,

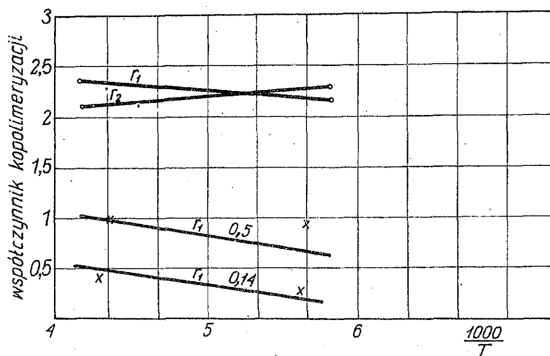
f) wykazano przypadki związania się rozpuszczalnika jako współkatalizatora, co w radykalny sposób zmienia warunki reakcji,

g) możliwe jest pod wpływem rozpuszczalnika związywanie katalizatora w nieaktywny kompleks z rozpuszczalnikiem lub z jednym z komonomerów, co w ogóle zatrzymuje polimeryzację; przypadek taki ilustrują przykłady reakcji izobutylenu z butadienem; przy użyciu jako rozpuszczalnika ciekłego etylenu (niepolarny) kopolimeryzacja w ogóle nie przebiega, natomiast w obecności polarnego chlorku metylu powstaje kopolimer,

h) rozpuszczalniki mogą też wiązać w niereaktywne kompleksy polimeryczne centra aktywne, zatrzymując całkowicie proces polimeryzacji.

Często w badaniach za kryterium porównawcze przyjmuje się zasadę lepszej solwatacji centrum aktywnego przez rozpuszczalnik lub monomer. W tym drugim przypadku wpływ rozpuszczalnika na kopolimeryzację będzie mniejszy. W konkluzji można stwierdzić, że wpływ stałej dielektrycznej środowiska reakcji powinien być zawsze brany pod uwagę, gdyż w zależności od typu rozpuszczalnika może ulegać zmianom nie tylko kinetyka kopolimeryzacji, ale i skład kopolimeru, tj. wartość r, co ilustruje rys. 6.8.





Rys. 6.8. Wpływ stałej dielektrycznej środowiska na skład kopolimeru styrenu z α-metylostyrenem w: 1 - nitrobenzenie, 2 - toluenie

Rys. 6.9. Zmiany współczynników kopolimeryzacji styrenu r_1 z izobutylenem r_2 przy różnych stężeniach katalizatora (cyfry na krzywych odpowiadają drugiej parze krzywych)

Wpływ temperatury. Wartości współczynnika kopolimeryzacji kationowej zależą od stężenia monomeru, typu przeciwjonu oraz rozpuszczalnika. Zależą również od temperatury, jednakże wpływ ten nie jest jeszcze do końca wyjaśniony. Są przypadki, kiedy współczynnik reaktywności r rośnie wraz ze wzrostem temperatury, są też przypadki, kiedy zmniejsza się lub nie ulega w ogóle zmianom.

W kopolimeryzacji pary monomerów możliwe są zatem następujące warianty zmian współczynników kopolimeryzacji ze zmianami temperatury:

1) z podwyższeniem temperatury
   a) obydwa rosną (rys. 6.9),
   b) jeden rośnie, drugi maleje;
2) z obniżeniem temperatury
   a) jeden rośnie, drugi maleje,
   b) obydwa zmieniają się jednakowo.

Przykład niejednokierunkowych zmian współczynników ze zmianami temperatury przedstawia tab. 6.9.

Zjawisko niejednakowych zmian r_1 i r_2 może być tłumaczone następująco. Jeżeli ze wzrostem temperatury z konkurujących z sobą procesów:



$$\sim C_a^{\oplus} + A \longrightarrow -C_a^{\oplus} \qquad (6.45)$$

T a b e l a 6.9

Zmiany współczynników kopolimeryzacji α-metylostyrenu (r_1) z p-chlorostyrenem (r_2)

T, K	r_1	r_2	$r_1 r_2$
273	15	0,35	5,25
195	28	0,12	3,36



$$\sim C_a^{\oplus} + B \longrightarrow \sim C_b^{\oplus} \tag{6.46}$$

wskutek niejednakowej ich energii i entropii aktywacji jeden z nich, np. proces (6.45), uzyska większą szybkość niż drugi, to r_1 wzrośnie szybciej niż r_2. W odwrotnej sytuacji nastąpi malenie r_1 ze wzrostem temperatury. Są natomiast przypadki wzrastania i zmniejszania się wartości współczynników kopolimeryzacji przy obniżeniu temperatury, czego przykładem jest kopolimeryzacja α-metylostyrenu z p-chlorostyrenem (tab. 6.9).

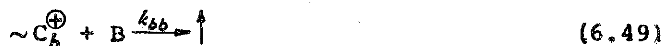
Przypadek obniżenia jednej ze stałych kopolimeryzacji a zwiększenia się drugiej wraz z obniżeniem temperatury jest specyficzny. Z możliwych wariantów przebiegu aktu wzrostu, fizycznie uzasadnione są jedynie te, w których szybkości reakcji maleją z obniżaniem temperatury. Z przedstawionego zestawu realne są zatem jedynie reakcje (6.47) i (6.50):



$$\sim C_a^{\oplus} + A \xrightarrow{k_{aa}} \downarrow \tag{6.47}$$



$$\sim C_a^{\oplus} + B \xrightarrow{k_{ab}} \uparrow \tag{6.48}$$



$$\sim C_b^{\oplus} + B \xrightarrow{k_{bb}} \uparrow \tag{6.49}$$



$$\sim C_b^{\oplus} + A \xrightarrow{k_{ba}} \downarrow \tag{6.50}$$

W związku z tym r_1 maleje dlatego, że $E_{aa} > E_{ab}$, natomiast r_2 rośnie, gdyż $E_{ba} > E_{bb}$. Pomijając wpływ czynników przestrzennych można wyprowadzić równanie, przedstawiające zależność r od temperatury z uwzględnieniem wartości energii aktywacji poszczególnych konkurujących z sobą kierunków:

$$r_1 = \frac{k_{aa}}{k_{ab}} = \exp\left[-\frac{1}{RT}(E_{aa} - E_{ab})\right] = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \qquad (6.51)$$

Jeżeli zaś $\Delta E > 0$, to r_1 maleje ze wzrostem temperatury i rośnie z jej obniżeniem. Analogiczne obliczenie można przeprowadzić dla r_2, uwzględniając we wzorze typu (6.51) E_{bb} i E_{ba}.

Można tutaj porównać proces kopolimeryzacji rodnikowej, w której ze wzrostem temperatury iloczyn stałych kopolimeryzacji zmierza do jedności. Świadczy to o tym, że w wyższych temperaturach niwelują się różnice entropii i energii aktywacji. Prowadzi to do wyrównania prawdopodobieństw przereagowania centrum aktywnego z monomerem A i B, a tym samym do wytworzenia kopolimerów statystycznych. W kopolimeryzacji kationowej iloczyny stałych kopolimeryzacji zmieniają swą wartość ze zmianą temperatury w sposób nieoczekiwany (tab. 6.9) i wzrastają albo też maleją jak dla układu acenaften-eter winylowo-n-butylowy:

T, K	253	273	303
$r_1 r_2$	0,8	0,7	0,4

Iloczyny stałych kopolimeryzacji kationowej nie wykazują prawidłowych wartości. W jednych przypadkach ich wartości są większe, w innych mniejsze. Nie zostało to jeszcze wytłumaczone.

Zagadnienie przyczyn nieoczekiwanego wzrostu lub malenia iloczynów stałych kopolimeryzacji ze wzrostem temperatury nie znalazło jeszcze wytłumaczenia. W kopolimeryzacji kationowej, podobnie jak i kationowej homopolimeryzacji, obniżenie temperatury procesu prowadzi do powstania kopolimerów o wyższych średnich masach cząsteczkowych, np. kopolimery butadienu z eterem n-butylowowinylowym mają odpowiednio wyższe masy cząsteczkowe:

T, K	268	223
$\overline{M}$	10 400	12 200

Wpływ przeciwjonu. Podobnie jak w przypadku kationowej homopolimeryzacji, kopolimeryzacja kationowa będzie również przebiegać pod stałym oddziaływaniem przeciwjonu na aktywne centra łańcucha. Doświadczenie wykazało zgodność z powyższym przewidywaniem. W licznych pracach został wykazany wpływ typu przeciwjonu na wartość stałych kopolimeryzacji. Ilustruje to tab. 6.10, z której widać, że te same pary komonomerów ze zmianą katalizatora wykazują zmiany obydwu współczynników r_1 i r_2.

Tabela 6.10

Zmiany wartości stałych kopolimeryzacji: A - styrenu (r_1) i 3,4-dwuchlorostyrenu (r_2), B - styrenu (r_1) i p-metoksystyrenu (r_2)

Współczynnik kopolimeryzacji	Katalizator				
	A		B		
	$SnCl_4$	$AlBr_3$	$SnCl_4$	$AlCl_3$	$TiCl_4$
r_1	3,1	6,8	-0,3	0,34	0,2
r_2	0,48	0	24	11	12,5

W niektórych procesach wykazano też wpływ typu przeciwjonu na wielkość masy cząsteczkowej kopolimeru i ogólną wydajność procesu. Natomiast nie znaleziono wpływu na wartość r stężenia katalizatora. Podobne rezultaty uzyskano przy zastosowaniu katalizatorów kompleksowych.

Pomimo przedstawionych dowodów należy zaznaczyć, że również i w tym przypadku poglądy te nie są jeszcze jedyne ani ostateczne. Są bowiem prace, w których neguje się możliwość wywierania tak znacznego wpływu przeciwjonów na przebieg kopolimeryzacji. Pozostaje w tym problemie jeszcze wiele zagadnień do wyjaśnienia, jak określenie procesów dyfuzyjnych czy znalezienie najbardziej efektywnego rozpuszczalnika, który by jednocześnie mogł być na tyle polarny, aby eliminował wpływ przeciwjonu i nie wchodził w oddziaływanie z istniejącymi w roztworze parami jonowymi.

W obecnym stanie wiedzy o kopolimeryzacji kationowej w większości przypadków niemożliwe jest jeszcze teoretyczne przewidywanie i wyliczanie przebiegu procesu. W interpretacji uzyskiwanych wyników należy nadal zachowywać jak największą powściągliwość. Trzeba uświadomić sobie, jak bardzo te procesy są skomplikowane i jak wiele jeszcze pozostaje w nich do wyjaśnienia, chociażby z najbardziej podstawowych problemów, jak np. problem ułożenia par jonowych w mieszaninie reakcyjnej.

6.3.2. Kopolimeryzacja anionowa

Podstawowe założenia kopolimeryzacji anionowej w wielu miejscach są podobne lub analogiczne jak kationowej. Głównymi momentami wspól-

nymi są: występowanie jonów jako punktów aktywnych, występowanie przeciwjonów, różne możliwe a jeszcze nie do końca wyjaśnione zestawy par jonowych i w końcu wartości iloczynów stałych kopolimeryzacji większe od jedności, a więc skłonność do tworzenia bloków w kopolimerze. Stąd też, podobnie jak poprzednio, trudności w jednoznacznym ustaleniu wpływu poszczególnych czynników na przebieg procesu. Dotychczas wykazano występowanie wpływu typu katalizatora oraz rozpuszczalnika.

W kopolimeryzacji butadienu ze styrenem, w zależności od typu katalizatora, uzyskano inne stosunki molowe monomerów w kopolimerze (tab. 6.11), co świadczy o zmianach r_1 i r_2.

T a b e l a 6.11

Skład kopolimeru butadienu ze styrenem w zależności od katalizatora

Katalizator	Skład kopolimeru
Butylolit	przewaga butadienu
Etylosód	równomierny
Kumylopotas	przewaga styrenu

T a b e l a 6.12

Zawartość styrenu w kopolimerze z metakrylanem metylu w zależności od warunków otrzymywania

Rozpuszczalnik	Zawartość styrenu (w %) wobec katalizatora	
	Li	LiBu
W bloku	60	ślady
Tetrahydrofuran	5	0

Podobne efekty uzyskuje się w zależności od sposobu przeprowadzenia procesu (tab. 6.12). Z tabeli widać, że w zależności od obecności rozpuszczalnika i typu katalizatora skład kopolimeru ulega radykalnym zmianom. Podobne działanie wykazują również i inne etery, np. dwuetylowy, który dodany do roztworu styrenu i butadienu całkowicie hamuje reakcję włączenia się butadienu do kopolimeru. Tłumaczy się to zmianami polaryzacyjnymi cząsteczki butadienu pod wpływem eteru, jednakże sprawa nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśniona.

Interesujące są właściwości fizyczne otrzymanych kopolimerów. Odznaczają się one szeregiem odmiennych cech od tego typu kopolimerów, jak anormalną rozpuszczalnością, nieprzejrzystością. Obserwacje powyższe doprowadziły do odkrycia interesującego zjawiska. Otóż okazało się, że w podobnych układach katalitycznych proces polimeryzacji przebiega jednocześnie według dwóch mechanizmów: anionowego i rodnikowego, co prowadzi do powstania kopolimerów blokowych. Przebieg takiego „dwumechanizmowego'' procesu jest związany ze specyfiką inicjowania za pomocą metalicznego litu, polegającego na przeskoku elektronu z litu do monomeru. Przedstawiają to reakcje (6.52)-(6.56), gdzie S i M - monomer styrenu i metakrylanu metylu.

Inicjowanie:

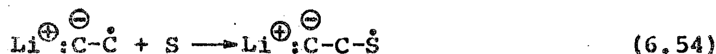


$$\mathrm{Li} + \mathrm{C{=}C} \longrightarrow \mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\text{–}\dot{\mathrm{C}} \qquad (6.52)$$

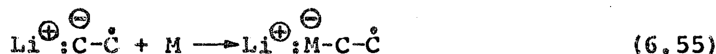
Wzrost łańcucha:



$$\mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\text{–}\dot{\mathrm{C}} + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\text{–C–}\dot{\mathrm{M}} \qquad (6.53)$$

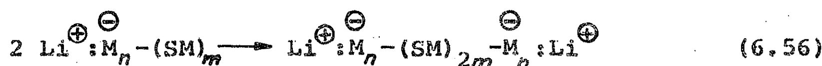


$$\mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\text{–}\dot{\mathrm{C}} + \mathrm{S} \longrightarrow \mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\text{–C–}\dot{\mathrm{S}} \qquad (6.54)$$



$$\mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\text{–}\dot{\mathrm{C}} + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{M}}\text{–C–}\dot{\mathrm{C}} \qquad (6.55)$$

Zerwanie:



$$2\ \mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{M}}_n\text{–}(\mathrm{SM})_m \longrightarrow \mathrm{Li}^{\oplus}\!:\!\overset{\ominus}{\mathrm{M}}_n\text{–}(\mathrm{SM})_{2m}\text{–}\overset{\ominus}{\mathrm{M}}_n\!:\!\mathrm{Li}^{\oplus} \qquad (6.56)$$

Powstały kopolimer [wzór (6.56)] jest nadal aktywny, ale już tylko „anionowo''. Możliwość przebiegu procesów rodnikowych jest związana ze szczególną trwałością układu z jonem litu. W obecności innych metali alkalicznych, jak sód metaliczny, proces rodnikowy nie przebiega ze względu na małą trwałość takich rodników. Ale i ta teoria, opracowana przez Tobolskiego, ma swoich zdecydowanych przeciwników. Twierdzą oni, że w przedstawionym układzie nie występują procesy rodnikowe; anormalne zawartości monomerów w kopolimerze tłumaczą oni procesami adsorpcji jednego z monomerów na powierzchni litu. Sprawa nie wydaje się jeszcze ostatecznie przesądzona.

Ogólny przegląd wpływu wymienionych parametrów na przebieg kopolimeryzacji przedstawiono na przykładzie kopolimeryzacji styrenu z izoprenem (tab. 6.13).

Z danych tych widoczny jest wyraźny wpływ polarnych rozpuszczalników, co jest związane z solwatacją jonów. W węglowodorach aroma-

Tabela 6.13

Kopolimeryzacja styrenu z izoprenem w początkowych stadiach procesu

Rozpuszczalnik	Zawartość styrenu w kopolimerze (w % mas.) wobec katalizatora		
	Li	LiBu	Na
W masie	15	17	66
Benzen	15	18	66
$(C_2H_5)_3N$	59	60	77
$C_2H_5OC_2H_5$	68	68	75
Tetrahydrofuran	80	80	80

tycznych aktywność monomerów maleje według następującego porządku: butadien > izopren > styren, w obecności zaś eterów: styren > butadien > izopren.

O'Driscoll wykazał, że dla monomerów o różnej polarności stosowane jest równanie Landlera:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_1 \frac{[A]}{[B]} \tag{6.57}$$

Natomiast dla monomerów o podobnej polarności przydatne jest równanie:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_a}{k_b} \cdot \frac{k_{aa}}{k_{bb}} \cdot \frac{[A]^2}{[B]^2} \tag{6.58}$$

gdzie k_a i k_b - stałe szybkości inicjowania anionów monomerów $A^{\ominus}$ i $B^{\ominus}$, k_{aa} i k_{bb} - stałe szybkości homopolimeryzacji monomerów A i B.

Absolutne stałe szybkości kopolimeryzacji można bezpośrednio wyznaczać ilościowo przy użyciu ,,żyjących'' polimerów, stosując różne metody do wykazania ubytku z mieszaniny określonego komonomeru: analizy chemicznej, widmowej czy rezonansu jądrowego.

Z przedstawionego materiału widać, jak skomplikowany może być proces kopolimeryzacji. Jest to jednak jedna z najciekawszych metod otrzymywania polimerów o wyszukanych nieraz właściwościach. Z tego powodu kopolimery szczepione, kopolimery i terpolimery, znajdują w technice coraz większe zastosowanie. Jest to dziedzina perspektywiczna.

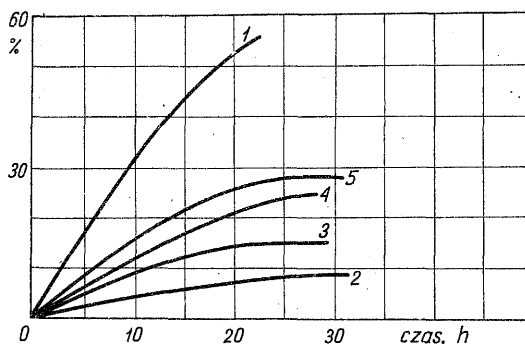
6.3.3. Depolimeryzacja kopolimerów

Depolimeryzacja kopolimerów przebiega według zasady słabszego wiązania przy monomerze A lub B. Szczególnie jednak cenne są zjawiska możliwości swojego rodzaju wzmocnienia kopolimeru pod wpływem trwalszego komonomeru. Jest to spowodowane tendencją przechodzenia układów mniej trwałych w bardziej trwałe, np.:



$$\bullet ABBBAA \longrightarrow \bullet BBBAAA \qquad (6.59)$$

co powoduje zakończenie depolimeryzacji. Można w ten sposób znacznie poprawić termiczną odporność polimeru przez wprowadzenie do niego niedużych nawet ilości trwalszego komonomeru (rys. 6.10).



Rys. 6.10. Termiczna destrukcja kopolimerów metakrylanu metylu na powietrzu w temp. 470 K: *1* - homopolimer, *2* - kopolimer z amidem cytrakowym, *3* - kopolimer z metakryloamidem, *4* - kopolimer z hydroksymetylenometakryloamidem, *5* - kopolimer z kwasem metakrylowym

7. SPOSOBY PRZEPROWADZANIA POLIMERYZACJI

Sposób przeprowadzania polimeryzacji ma istotne znaczenie dla możliwości otrzymania produktów o określonych właściwościach. Istnieje kilka zasadniczych sposobów realizacji procesu polimeryzacji:

1) polimeryzacja w fazie gazowej,
2) polimeryzacja w fazie ciekłej:
   a) w monomerze, tzw. w masie, w bloku,
   b) w rozpuszczalniku, tzw. w roztworze,
   c) w dyspersji - emulsyjna lub perełkowa,
3) polimeryzacja w fazie stałej.

Każdy z tych sposobów ma swoje zalety i wady, tak że sposób polimeryzacji dobiera się indywidualnie dla konkretnego przypadku, w czym dużą rolę powinno odgrywać przewidywane przeznaczenie gotowego polimeru. Najbardziej wygodnym rozwiązaniem byłoby połączenie procesu otrzymywania polimeru z jego przetwarzaniem. Jednakże nie zawsze jest to możliwe do zrealizowania.

Taką zasadę najłatwiej jest zrealizować, gdy cały proces przebiega w jednej fazie, np. w stopie lub w roztworze własnego monomeru. Jednakże licznym procesom polimeryzacji towarzyszy pojawienie się nowej fazy. Może to uniemożliwić bezpośrednie formowanie tworzywa w tych warunkach. Na przykład w polimeryzacji rozpoczętej w fazie ciekłej może powstać polimer nierozpuszczalny w środowisku swego monomeru i będzie on wytrącać się z roztworu. Taką odmianę polimeryzacji nazywa się *polimeryzacją strąceniową*. Również polimeryzacja w fazie gazowej przebiega z wydzieleniem innej fazy. Dobór najkorzystniejszych metod polimeryzacji powinien opierać się na przesłankach technicznych i chemicznych. Z ekonomicznego punktu widzenia powinno się stosować metody najmniej skomplikowane, bez rozcieńczalników czy rozpuszczalników, aby zapewnić jak największą efektywność procesu. Nie zawsze jest to opłacalne. Niektóre reakcje przebiegają w sposób zbyt energiczny, tak że trudno jest je opanować i prawidłowo odprowadzać ciepło reakcji. Czynnik ten jest bardzo

istotny, ze względu na dużą zależność procesu od temperatury. Polimery nie należą do najlepszych przewodników ciepła. Prowadzi to do wystąpienia w masie reakcyjnej różnic energii cieplnej. Otrzymany w tych warunkach polimer jest niejednorodny, a jego odlewy mogą zawierać niebezpieczne naprężenia mechaniczne.

Z tej przyczyny często niezbędne jest stosowanie medium rozcieńczającego. Nie zawsze jednak możliwe jest znalezienie odpowiedniego rozpuszczalnika, a niekiedy monomery mogą okazać się nietypowe, tak że polimeryzację trzeba prowadzić w fazie stałej.

7.1. POLIMERYZACJA W FAZIE GAZOWEJ

Proces ten przebiega w fazie gazowej jedynie w początkowym stadium, tak że w miarę wytwarzania się łańcuchów polimeru następuje wytrącanie się ich w postaci mgły. Najlepiej jest stosować do tego celu inicjację fotochemiczną, ale możliwe są również inne sposoby. Opisano np. polimeryzację gazowego eteru metylowowinylowego w obecności gazowego trójfluorku boru, tak że proces przebiega według mechanizmu jonowego.

We wszystkich przypadkach wytwarzająca się okluzja fazy stałej powstającego polimeru w fazie gazowej monomeru tworzy układ charakterystyczny dla tego rozwiązania. W takim układzie procesy polimeryzacji przebiegają w zasadzie w fazie bezpośrednio gazowej, ale duża część nowych łańcuchów powstaje w postaci zaadsorbowanej na powierzchni polimeru. Powoduje to zmiany pozornej energii aktywacji procesu, a także przestrzenną orientację powstającego polimeru.

Rozwijane są prace nad bezpośrednią polimeryzacją gazowych monomerów na powierzchni włókna czy metalu.

7.2. POLIMERYZACJA W MASIE (BLOKOWA)

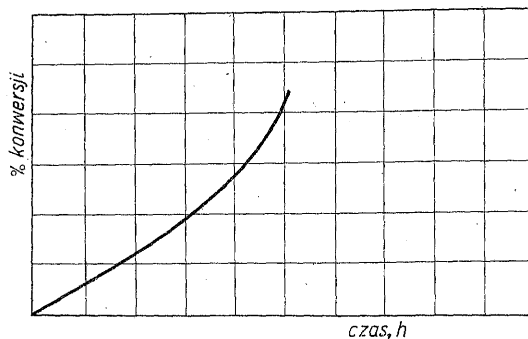
Ten typ procesu realizuje się przez bezpośrednią polimeryzację ciekłego lub stopionego monomeru. W zależności od rozpuszczalności powstającego polimeru w swoim monomerze rozróżnia się *polimeryzację blokową jednorodną i strąceniową*.

W polimeryzacji jednorodnej powstający polimer rozpuszcza się w monomerze i we wszystkich stadiach proces przebiega w jednej fa-

zie. W miarę jednak zwiększania się stężenia polimeru lepkość mieszaniny reagującej ulega znacznemu zwiększeniu. Występują trudności w jednakowym wymieszaniu masy, a co za tym idzie i z odprowadzeniem ciepła. W celu otrzymania bardziej jednorodnego produktu proces prowadzi się w kilku stadiach, a dopiero w końcowym umieszcza się lepką masę w formach, w których doprowadza się mieszaninę do końcowego przereagowania. Stosuje się przy tym specjalne środki, jak powolne prowadzenie procesu, długotrwałe wygrzewanie itp. Tym niemniej w stadium tym nie daje się uniknąć poważnych odstępstw od kinetyki, a nawet mechanizmu poszczególnych stadiów procesu polimeryzacji. Polimery blokowe zazwyczaj mają określoną liczbę frakcji, różniących się od pozostałych, a nawet usieciowanych.

Również defekty fizyczne są bardzo trudne do uniknięcia, gdyż powodują naprężenia wynikające z ciśnienia, jakie wywierają przegrzane pary monomeru uwięzionego w bloku polimeru. W skrajnych przypadkach niedotrzymania optymalnych warunków procesu, w blokach polimeru powstają pęcherze i pęknięcia. Oczywiście stopień trudności otrzymania dobrego bloku rośnie ze wzrostem wymiarów bloku. Znacznym utrudnieniem w wykonaniu bloków jest stosunkowo duży skurcz materiału po zakończeniu procesu.

W strąceniowej polimeryzacji blokowej polimer nie rozpuszcza się w monomerze, wytrącając się w postaci nowej fazy (jeżeli proces nie przebiega w temperaturze przekraczającej temperaturę topnienia polimeru). W konsekwencji następują w procesie odstępstwa w kinetyce a nawet i mechanizmie. Na ogół proces ulega znacznemu przyspieszeniu, co często określa się jako przeciwzjawiska autokatalizy (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Szybkość polimeryzacji akrylonitrylu w masie

Polega to głównie na orientacyjnym oddziaływaniu powierzchni polimeru na reagujący monomer. Jednakże prawdopodobnie najważniejszy wpływ mają zmiany szybkości dyfuzji, w związku z czym zmniejsza się prawdopodobieństwo zrywania łańcucha. Bengough wykazał dla akrylonitrylu aż dwustukrotny spadek k_z. Zjawisko to tłumaczy się możliwością skłębiania się makrorodników, a także zamykania ich w klatce polimerów, co w obydwu przypadkach utrudnia procesy zrywania łańcucha. Będzie to powodować zwiększenie ogólnej szybkości polimeryzacji. W określonych stadiach, kiedy dostęp monomeru do makrorodników stanie się skrajnie utrudniony, może nastąpić obniżanie szybkości procesu, aż do całkowitego zatrzymania włącznie.

W badaniach rezonansu jądrowego wykazano, że stężenie makrorodników w polimerze może być nawet stosunkowo duże, rzędu 10^{-4} mol/dm^3, i w odpowiednio niskiej temperaturze (np. 283 K) przetrwać stosunkowo długo (miesiące). Jest to pewna odmiana rodnikowych „żyjących" polimerów.

Charakter zmian przebiegu polimeryzacji jest specyficzny dla poszczególnych typów monomeru i polimeru. Są to zagadnienia skomplikowane i wymagające jeszcze dalszego wyjaśnienia.

7.3. POLIMERYZACJA W ROZTWORZE

Proces ten realizuje się przez użycie do polimeryzacji rozpuszczalnika. Zależnie od rozpuszczalności w danym rozpuszczalniku monomeru i powstającego polimeru, rozróżnia się następujące odmiany procesu polimeryzacji w roztworze:

1) polimeryzację jednorodną,
2) polimeryzację strąceniową
   a) z powodu nierozpuszczalności polimeru w rozpuszczalniku,
   b) z powodu dodatku rozcieńczalnika do rozpuszczalnika.

W odmianie jednorodnej cały proces przebiega w fazie jednorodnej. Obecne w środowisku reakcji cząsteczki rozpuszczalnika powodują jednak wzrost szybkości reakcji zrywania łańcucha. Powoduje to obniżenie średniej masy cząsteczkowej produktu. Drugą niedogodnością tego rozwiązania jest zmniejszenie wydajności z jednostki objętości, a ponadto konieczność późniejszego wydzielenia produktu z roztworu. Natomiast zasadniczą zaletą rozwiązania jest zmniejszenie lepkości mieszaniny reakcyjnej i znaczne ułatwienie w odprowadzeniu ciepła reakcji.

Proces polimeryzacji jednorodnej celowy jest przede wszystkim przy formowaniu z roztworu. Może to być np. formowanie włókien, impregnacja czy wytwarzanie powłok wprost z roztworu poreakcyjnego. W pozostałych przypadkach, kiedy ze względu na np. dużą egzotermiczność procesu konieczne jest zastosowanie rozcieńczenia mieszaniny, stosuje się *polimeryzację strąceniową*.

W metodzie tej stosuje się rozpuszczalniki rozpuszczające jedynie monomer, a nie rozpuszczające polimeru, który wytrąca się z roztworu w miarę powstawania. Może to być zrealizowane następującymi sposobami:

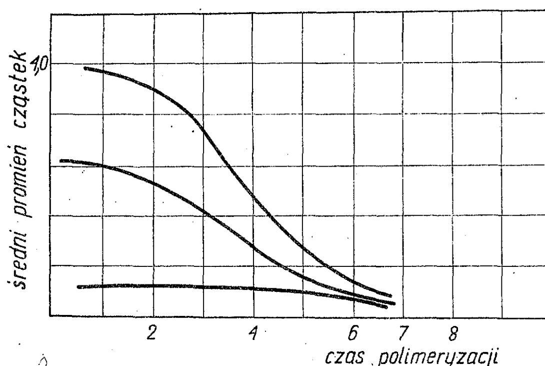
1) przez użycie rozpuszczalnika selektywnego wobec monomeru w stosunku do polimeru,

2) przez dodatek rozcieńczalników do rozpuszczalnika rozpuszczającego zarówno monomer jak i polimer.

Jest to rozwiązanie o tyle ciekawe, że umożliwia selektywne oddziaływanie na przebieg polimeryzacji. Możliwy jest bowiem taki dobór ilości rozcieńczalnika, aby następowało wytrącanie polimeru po osiągnięciu przez produkt określonej masy cząsteczkowej. Otrzymane w ten sposób frakcje mają równiejsze masy cząsteczkowe niż przy polimeryzacji jednorodnej. Jest też wygodne, że produkt od razu wydziela się w gotowej formie, bez potrzeby stosowania specjalnych, kłopotliwych operacji wydzielania. Nie wyjaśnione natomiast pozostają interesujące problemy wzajemnego wpływu fazy wytrąconej i fazy ciekłej.

7.4. POLIMERYZACJA EMULSYJNA

Jednym z częściej stosowanych sposobów jest polimeryzacja emulsyjna. W układzie tym monomer zostaje zdyspergowany w fazie wodnej, w której jest rozpuszczalny tylko inicjator. Zastosowany emulgator powoduje zabezpieczenie kropel monomeru przed zlepieniem. Jednakże wiele zjawisk wskazuje, że rola emulgatora jest szersza niż zwykłego środka oddzielającego. Świadczy o tym zarówno zmniejszenie się średniego rozmiaru cząstek (rys. 7.2), jak i wpływ typu oraz ilości emulgatora na szybkość polimeryzacji oraz stopień polimeryzacji polimeru. Zjawiska te nie znalazły jeszcze ostatecznego wyjaśnienia i pełnego teoretycznego opracowania. Istnieje wiele propozycji interpretacji teorii polimeryzacji emulsyjnej. Na ich podstawie można w pewnym przybliżeniu przedstawić problem następująco.



Rys. 7.2. Zmniejszenie średnich rozmiarów cząstek emulsji w czasie polimeryzacji

W pierwszej fazie procesu wytwarza się w mieszaninie układ składający się ze zdyspergowanego monomeru otoczonego emulgatorem oraz wolnych micel emulgatora. Ponieważ inicjator jest w monomerze nierozpuszczalny, polimeryzacja może być zainicjowania tylko w układach wspólnej fazy. Następuje to w wyniku stopniowego przechodzenia kropel monomeru do micel emulgatora. W micelach pod wpływem polarnych i niepolarnych końców emulgatora wytwarza się rzeczywisty roztwór polimeru w micelach. Wtedy następuje zaktywowanie monomeru za pomocą inicjatora i zainicjowanie polimeryzacji. Pozostałe w kropli micelarnej cząsteczki polimeru nie mają już takiej rozpuszczalności jak monomer, co powoduje przekształcenie się ich w zawiesinę spęczniałego w monomerze polimeru z otoczką emulgatora. Do takiej kulki zaczynają w dalszym ciągu dyfundować krople monomeru z większych agregatów, do których nie przedostały się rodniki inicjatora. Po osiągnięciu około 10-30% przereagowania cały monomer znajduje się w postaci kulek spęczniałego polimeru. W końcu cały układ przedstawia emulsję polimeru w ośrodku dyspergującym, zwaną też syntetycznym lateksem (naturalny lateks to np. emulsja poliizoprenu, czyli naturalnego kauczuku w wodzie).

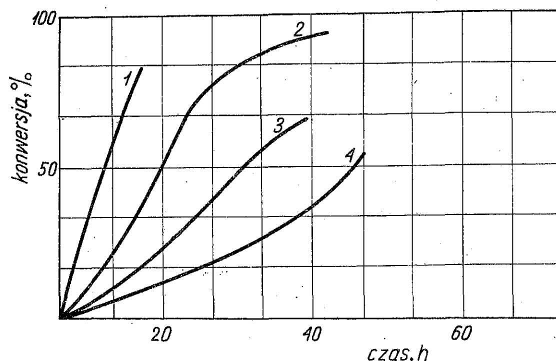
Z powyższego schematu wynika, że szybkość polimeryzacji emulsyjnej zależy od stężenia inicjatora. Wyraża się to wzorem:

$$v = \frac{N}{2} k_w [M] \tag{7.1}$$

Stąd średni stopień polimeryzacji może być wyrażony wzorem:

$$\bar{P} = \frac{N k_w [M]}{v_{in}} \tag{7.2}$$

Równanie (7.2) podkreśla charakterystyczną cechę polimeryzacji emulsyjnej, że wielkość masy cząsteczkowej powstającego przez emulsję polimeru może być regulowana również wielkością stopnia zdyspergowania cząstek, a tym samym stężeniem i typem emulgatora (rys. 7.3).



Rys. 7.3. Wpływ ilości emulgatora laurynianu potasu na szybkość emulsyjnej polimeryzacji izoprenu w temp. 323 K dla stężeń emulgatora w molach na mol: *1* - 0,5, *2* - 0,1, *3* - 0,04, *4* - 0,01

Można więc, w odróżnieniu od innych typów polimeryzacji, połączyć w jednym procesie dużą szybkość polimeryzacji z dużymi masami cząsteczkowymi. Równania (7.1) i (7.2) są przydatne dla niektórych tylko monomerów. Schmit zaproponował bardziej ogólny sposób obliczania liczby cząsteczek polimeru w 1 cm^3, określony wzorem:

$$N = A\left(\frac{V_{in}}{M}\right)^{2/5}\left(a_s S\right)^{3/5} \qquad (7.3)$$

gdzie: A - stałe, równe wartości rzędu 0,4, M - szybkość wzrostu cząsteczek, a_s - wielkość powierzchni rozdziału dla 1 g emulgatora, S - stężenie emulgatora.

W szczegółowej literaturze występują opisy również innych prób teoretycznego uogólnienia procesu. Nie są to jednak opracowania wyczerpujące zagadnienie.

Polimeryzacja emulsyjna została znacznie rozpowszechniona w praktyce przemysłowej. Podstawą tej popularności są jej następujące zalety w stosunku do polimeryzacji w roztworze lub bloku:

1) możliwość prowadzenia procesu ze stosunkowo dużymi szybkościami przy jednoczesnym osiągnięciu większych mas cząsteczkowych;

2) możliwość zastosowania inicjatorów rozpuszczalnych w wodzie, o niskich temperaturach aktywności, wprowadza dowolność wyboru tem-

peratury reakcji. W niskich zaś temperaturach powstają bardziej regularne polimery i brak układów anomalnych, np. ,,głowa do głowy'', odgałęzień, usieciowań;

3) możliwość łatwej regulacji średniej masy cząsteczkowej polimeru również przez dobór typu i stężenia emulgatora;

4) możliwe jest łatwe odprowadzenie ciepła reakcji;

5) łatwiejsze, niż z roztworu, jest wydzielenie polimeru.

Do głównych wad tego sposobu zalicza się:

1) trudność oczyszczenia polimeru od reszt emulgatora, co obniża jego właściwości, np. dielektryczne;

2) konieczność suszenia produktu;

3) problemy z likwidają ścieków.

7.5. POLIMERYZACJA PEREŁKOWA

Układ ten składa się również z fazy rozpraszającej i rozpraszanej - monomeru. Istotne jest jednak, że inicjator jest rozpuszczalny wyłącznie w fazie monomeru, proces polimeryzacji przebiega więc wyłącznie w kulkach monomeru. Jest to więc typowa polimeryzacja w mikrobloczkach, z których łatwiejsze jest odprowadzanie ciepła reakcji niż z dużych bloków. W związku z tym polimeryzację prowadzi się w grubowarstwowej zawiesinie (średnica 0,1-3 mm) i bez dodatku emulgatora. W celu zabezpieczenia dyspersji dodaje się do mieszaniny stabilizatory, jak np. kwas poliakrylowy, skrobia, węglany, oraz zapewnia dostatecznie intensywne mieszanie. Po zakończeniu procesu nie potrzebna jest kłopotliwa regeneracja, np. przez zmianę pH, jak to występuje w emulsjach, gdyż perełki polimeru opadają same (i to już zgranulowane) po zaprzestaniu mieszania. Z perełek można w łatwy sposób odmyć stabilizatory, tak że możliwe jest ich używanie w stosunkowo dużej ilości, a gotowy polimer nie jest nimi zanieczyszczony. Są to zalety tego sposobu.

Do wad polimeryzacji perełkowej należą głównie:

1) trudności w uzyskaniu dużych wydajności,

2) konieczność suszenia produktu.

7.6. POLIMERYZACJA W FAZIE STAŁEJ

Polimeryzacja w fazie stałej, tj. w temperaturach niższych od temperatury topnienia składników, może przebiegać dwojako, jako tzw.

1) ,,szybka'' - w temperaturach przejść fazowych,

2) ,,powolna'' - pod działaniem promieniowania energetycznego.

,,Szybka'' polimeryzacja występuje przy znacznym zamrożeniu monomeru do temperatur ok. 70 K. Następuje wówczas znaczne uporządkowanie monomeru i zbliżenie ich do siebie w sieci krystalicznej. Jest to związane z utratą pewnych stopni swobody (analogicznie jak i w polimeryzacji). Następuje wówczas zmniejszenie się entropii układu o wielkość entropii topnienia:

$$\Delta S_{top} = \frac{Q_{top}}{T} \tag{7.4}$$

Podobne efekty uzyskuje się również przy powstawaniu kompleksu z katalizatorami. Jeśli więc zamrożony poniżej całkowitego zesztywnienia monomer lub monomer z katalizatorem ogrzać do temperatury ,,ruchliwości'', można doprowadzić nawet do wybuchowej polimeryzacji. Tłumaczy się to zjawiskiem sprzężenia z sobą poszczególnych wiązań podwójnych monomerów po zbliżeniu ich do siebie.

8. PODSTAWY TEORETYCZNE POLIMERYZACJI KONDENSACYJNEJ

P o l i k o n d e n s a c j a jest procesem powstawania z monomeru polimeru z wydzieleniem produktów ubocznych. Wzór meru nie jest więc sumą składu monomerów. Rozróżnia się:

a) h o m o p o l i k o n d e n s a c j ę, gdy reaguje z sobą jeden typ monomeru,

b) h e t e r o p o l i k o n d e n s a c j ę, gdy reaguje z sobą kilka różnych monomerów.

W zależności od stopnia łatwości powrotnego reagowania ubocznych produktów małocząsteczkowych z powstającym polimerem rozróżnia się:

a) polikondensację równowagową,

b) polikondensację nieodwracalną.

P o l i k o n d e n s a c j a r ó w n o w a g o w a jest procesem stopniowego powstawania polimeru z monomerów, z jednoczesnym wydzieleniem małocząsteczkowych produktów ubocznych w każdym stopniu przereagowania, które mogą reagować z polimerem:



$$n\,\text{x-A-x} + n\,\text{y-B-y} \rightleftharpoons \text{x-(A-B)}_n\text{-y} + (n-1)\ \text{xy} \qquad (8.1)$$

Proces może być podzielony na podobne etapy jak w polimeryzacji addycyjnej, jednakże występują w nim zupełnie specyficzne mechanizmy. Nie są to procesy kinetycznie łańcuchowe. Są to następujące etapy:

1) zapoczątkowanie (w polimeryzacji addycyjnej odpowiednik inicjowania),

2) wzrost łańcucha materialnego,

3) zatrzymanie wzrostu łańcucha materialnego (w polimeryzacji addycyjnej - zerwanie).

8.1. ZAPOCZĄTKOWANIE WZROSTU

Zainicjowanie polikondensacji polega na umożliwieniu kontaktu z sobą monomerów z energią odpowiadającą progowi aktywacji. Monome-

ry polikondensacyjne mają bowiem swe grupy funkcyjne gotowe do reakcji, najczęściej bez potrzeby uprzednich przekształceń uaktywniających.

T a b e l a 8.1

Typowe grupy funkcyjne monomerów polikondensacyjnych oraz ich ważniejsze reakcje

Grupy funkcyjne		Wiązanie w polimerze	Produkt uboczny	Nazwa typu polimeru
x	y			
$-OH$	$-COOH$	$-COO-$	H_2O	poliester
$-OH$	$-COCl$	$-COO-$	HCl	poliester
$R-OH$	$-R-H$	$-R-R-$	H_2O	poliwęglowodór
$-C(=O)H$	$-R-H$	$-R-CH_2-R-$	H_2O	poliwęglowodór
$-C(=O)H$	$-NH_2$	$-NH-CH_2-NH-$	H_2O	aminoplast
$-COOH$	$-NH_2$	$-NH-CO-$	H_2O	poliamid
$>C=O$	$-NH_2$	$-N=C<$	H_2O	poliazyna
$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{Si}}-OH$	$HO-\overset{\mid}{\underset{\mid}{Si}}-$	$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{Si}}-O-\overset{\mid}{\underset{\mid}{Si}}-$	H_2O	polisiloksan

W tabeli 8.1 przedstawiono typowe układy grup funkcyjnych. W reakcję wchodzą teoretycznie od razu wszystkie monomery, zaraz po zmieszaniu. Praktycznie jednak w mieszaninie reakcyjnej pozostaje pewna ilość monomeru, ze względu na odwracalność procesu. Są też reakcje wymagające użycia katalizatora, tak że polikondensacja rozpocznie się po jego dodaniu do mieszaniny reagującej.

Odwracalność procesu charakteryzuje wielkość jego stałej równowagi K:

$$K = \frac{(N_0 - N) \cdot N_a}{N \cdot N} = \frac{(N_0 - N) \cdot N_a}{N^2} \tag{8.2}$$

gdzie: N_0 - początkowa liczba cząsteczek monomeru oraz liczba grup funkcyjnych A i B, N - liczba cząsteczek spolimeryzowanych w określonym stopniu przereagowania, a także liczba grup funkcyjnych A lub B, $N_0 - N$ - liczba nowych wiązań, N_a - liczba cząsteczek wydzielonego produktu ubocznego. Dzieląc licznik i mianownik równ. (8.2) przez N_0^2 otrzymuje się:

$$K = \frac{\frac{N_0 - N}{N_0} \cdot \frac{N_a}{N_0}}{\left(\frac{N}{N_0}\right)^2} \tag{8.3}$$

Przyjmując dla większych stopni przereagowania, że $N/N_0 \longrightarrow 0$, a $N/N_0 = n_a$ - liczba moli produktu ubocznego na mer polimeru oraz że $N/N_0 = 1/\bar{P}$, otrzymuje się:

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \approx 1 \tag{8.4}$$

$$K = \frac{1 \cdot n_a}{\left(\frac{1}{\bar{P}}\right)^2}$$

stąd

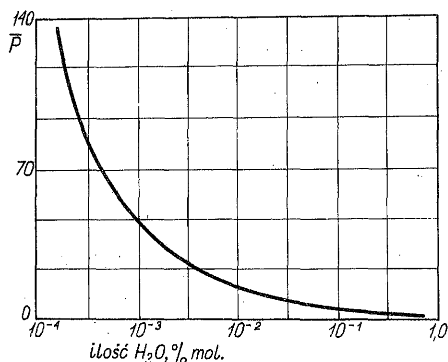
$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_a}} \tag{8.5}$$

Z równania (8.5) widać, że średni stopień polikondensacji jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z ułamka molowego produktu ubocznego wydzielonego w stanie równowagi, a wprost proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stałej równowagi. Procesy polikondensacji można podzielić na dwie grupy:

a) o stosunkowo dużych wartościach K,

b) o stosunkowo małych wartościach K.

Pierwsza grupa zawiera procesy mało zależne od zawartości w mieszaninie produktów ubocznych. W drugiej grupie są procesy, których stopień polimeryzacji zależy od stopnia usunięcia produktów ubocznych z reaktora.



Rys. 8.1. Zależność stopnia polimeryzacji poliestru od ilości wody w układzie

W procesach o małych wartościach K otrzymanie wysokocząsteczkowych polimerów jest możliwe dopiero w miarę usuwania produktów ubocznych ze środowiska reakcji. Przykładem tego może być proces poliestryfikacji, gdzie $K = 4,9$ i tym samym jeszcze w obecności 0,1% wody proces zatrzymuje się przy stosunkowo małych masach cząsteczkowych (rys. 8.1).

Przy otrzymywaniu polimerów charakteryzujących się stosunkowo dużymi wartościami stałej równowagi ($K = 305$), możliwe jest uzyskiwanie dużych mas cząsteczkowych nawet przy zawartości 0,5% wody. I w końcu w polikondensacji żywic fenolowych proces jest tak dalece niezależny od ilości wody, że może być w swych pierwszych stadiach prowadzony nawet w środowisku wodnym.

Przebieg polikondensacji poliamidu w zależności od warunków, zapewniających należyte odprowadzenie wody (tab. 8.2), jest dobrą ilustracją przedstawionych problemów. Charakterystyczną cechą procesu jest to, iż w miarę przesuwania równowagi polikondensacji w prawo, rośnie nie tylko wydajność procesu, ale i masa cząsteczkowa produktu.

Tabela 8.2

Zależność średniej masy cząsteczkowej $\bar{M}$ poliamidu od warunków odprowadzania wody ze środowiska reakcji

Warunki prowadzenia procesu	$\bar{M}$
W zatopionej ampule	4 200
W otwartej zlewce	14 400
Ogrzewanie z przepuszczaniem N_2	26 100
Dodatkowa destylacja próżniowa	32 100

8.2. WZROST ŁAŃCUCHA

W pierwszym etapie reakcji dwie statystyczne cząsteczki monomeru wytworzyły dimer. Jeśli ów dimer nie powstał w wyniku cyklizacji monomerów, zużywającej wszystkie ich grupy funkcyjne, ma nadal grupy funkcyjne zdolne do dalszej polikondensacji z innymi dimerami lub z monomerami.

Powstałe dimery będą reagować z sobą do tetramerów, te do oktamerów itd., aż do wytworzenia produktu zawierającego dużo reszt monomerów. Wprawdzie każdy z tych aktów ma tę samą energię aktywacji,

gdyż zgodnie z odkryciem Flory'ego aktywność grupy funkcyjnej nie zależy od masy cząsteczkowej związanego z nią rodnika, jednak w miarę zaawansowania reakcji szybkość procesu zmniejsza się. Jest to spowodowane wieloma przyczynami. W miarę przereagowania zmniejsza się stężenie wolnych grup końcowych, co powoduje zmniejszenie częstotliwości zderzeń. Z wzoru (8.6) łatwo wyliczyć, że przy wzroście wartości masy cząsteczkowej polimeru od $M_1 = 100$ do $M_2 = 10\,000$ stosunek $z_1/z_2 = 30$, tj. następuje trzydziestokrotne zmniejszenie częstotliwości zderzeń:

$$z = \left(\frac{1}{\bar{M}}\right)^{1/2} \qquad (8.6)$$

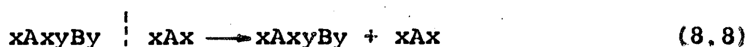
gdzie z - liczba zderzeń cząsteczek w mieszaninie reakcyjnej, $\bar{M}$ - średnia masa cząsteczkowa.

Kolejnym powodem zmniejszania się szybkości polikondensacji jest wzrost lepkości środowiska reakcji, co w znaczny sposób obniża szybkość dyfuzji. Ogólnym efektem procesu jest stopniowy wzrost masy cząsteczkowej polikondensatu. Jednakże ogólnej szybkości procesu polikondensacji nie można określić na podstawie wzrostu średniej masy cząsteczkowej polikondensatu. W trakcie bowiem polikondensacji występują również procesy zmniejszające wielkość łańcuchów. Są to tzw. procesy degradacji.

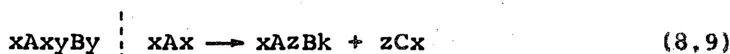
D e g r a d a c j a jest procesem zmniejszania masy cząsteczkowej polikondensatu. Może to nastąpić pod wpływem związku, który jest zdolny do reagowania z grupami funkcyjnymi tworzącymi główny łańcuch polikondensatu; może to być np. cząsteczka własnego monomeru. Reakcja przebiega najłatwiej w środku łańcucha, co prowadzi do rozbicia łańcucha polimeru na dwa mniejsze:


x∿∿x-y∿∿y + x'Ax' ⟶ x∿∿x + x-A∿∿y (8.7)

Proces ten należy odróżnić od d e p o l i m e r y z a c j i, która polega na stopniowym wydzielaniu własnego monomeru i polimeru bez udziału innych reagentów:


xAxyBy ¦ xAx ⟶ xAxyBy + xAx (8.8)

Również odmiennym procesem jest d e s t r u k c j a polimeru, powodująca zmiany jego składu i budowy z wydzieleniem nieregularnych produktów małocząsteczkowych, a także ze zmniejszeniem długości łańcuchów:


xAxyBy ¦ xAx ⟶ xAzBk + zCx (8.9)

Procesy degradacji mogą być wywoływane w reakcji ze związkami małocząsteczkowymi lub w reakcji skrzyżowania łańcuchów z innym polimerem.

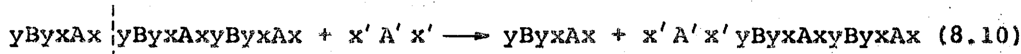
Procesy degradacji w reakcji ze związkami małocząsteczkowymi mogą zachodzić przy użyciu związków:

a) jednofunkcyjnych,

b) dwufunkcyjnych, np. własnych monomerów lub innych,

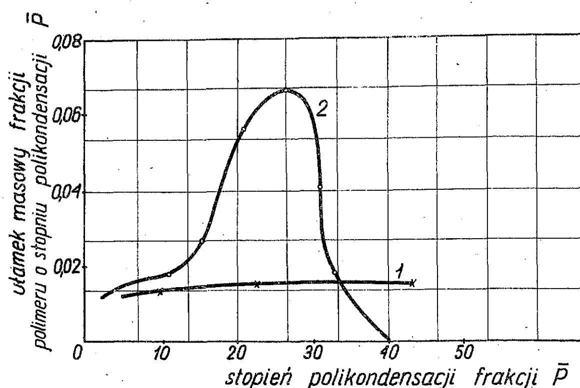
c) trój- i więcej funkcyjnych.

W reakcjach tych warunkiem ogólnym jest występowanie obu reagentów z grupami funkcyjnymi zdolnymi do reagowania z grupami funkcyjnymi monomerów, wchodzących w skład polimeru. Reakcja przebiega z grupami już przereagowanymi:



$$\text{yByxAx} \,|\, \text{yByxAxyByxAx} + x'A'x' \longrightarrow \text{yByxAx} + x'A'x'\text{yByxAxyByxAx} \quad (8.10)$$

Jeżeli czynnikami degradującymi są monomery dwufunkcyjne, to następuje skracanie łańcuchów polimeru. Największe bowiem prawdopodobieństwo reagowania z monomerem wykazują największe cząsteczki, a w nich najaktywniejsze są środki łańcucha. Powoduje to zmniejszanie się liczby łańcuchów o największych masach cząsteczkowych, czyli zmniejszanie się polidyspersyjności masy cząsteczkowej polimeru. Spostrzeżenie to pierwszy poczynił Korszak (rys. 8.2), wykazując inny kształt krzywej polidyspersyjności polikondensatu niż to wynika z teorii Flory'ego.

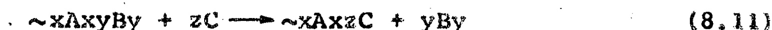


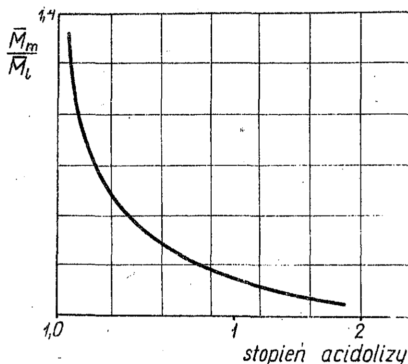
Rys. 8.2. Krzywa różniczkowa rozrzutu masy cząsteczkowej polikondensatu (*2*) w porównaniu do krzywej teoretycznej według Flory'ego nie uwzględniającej degradacji (*1*)

Zjawisko to jest widoczne jeszcze wyraźniej na wykresie zmian współczynnika polidyspersyjności, czyli stosunku średniej masowej

masy cząsteczkowej $\bar{M}_m$ do średniej liczbowej masy cząsteczkowej $\bar{M}_l$, będącego miarą polidyspersyjności polimeru (rys. 8.3).

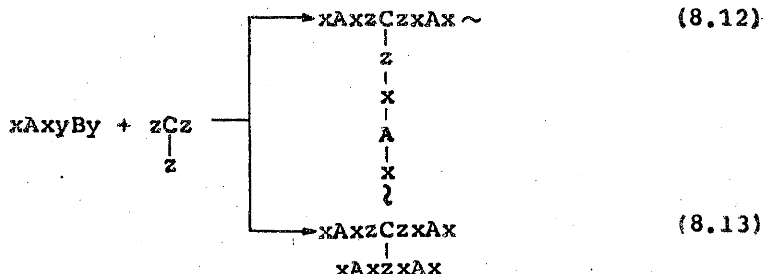
Czynnikiem degradacyjnym może być również inny monomer, a nawet związek jednofunkcyjny. Mogą być one mieszane od razu z monomerami lub dodane w dowolnym czasie później. Obecność monomerów jednofunkcyjnych spowoduje zatrzymanie możliwości zwiększenia łańcuchów w wyniku wyeliminowania jego grup funkcyjnych:



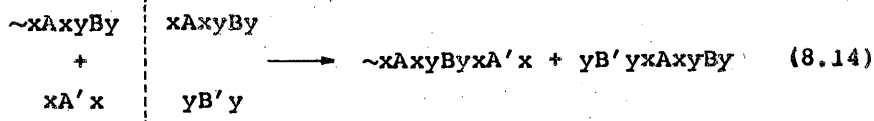


Rys. 8.3. Zmiany współczynnika polidyspersyjności polimeru w czasie jego acidolizy

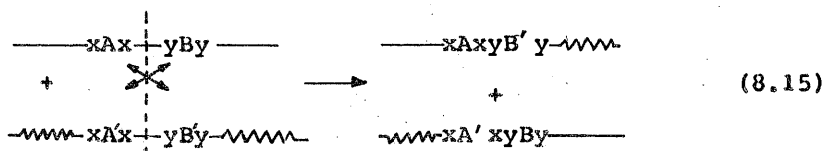
Natomiast wprowadzenie do układu trój- lub więcej funkcyjnych monomerów spowoduje poważniejsze konsekwencje, mianowicie rozgałęzienie łańcucha [równ. (8.12)], a nawet usieciowanie degradacyjne [równ. (8.13)]:



Możliwe jest również reagowanie z sobą polimeru i dimeru z wymianą swych składowych:



I w końcu jest możliwe wystąpienie reakcji degradacyjnych pomiędzy całymi łańcuchami, w tym przez skrzyżowanie fragmentów łańcuchów:



(8.15)

Zjawisko to występuje najczęściej przy zmieszaniu z sobą i wygrzewaniu dwóch polimerów o wiązaniach zdolnych krzyżowo do wzajemnego reagowania, np. dwóch polimerów, a nawet poliestru i poliamidu.

W zależności od typu procesu jednostkowego, przebiegającego w czasie degradacji polimeru, rozróżnia się procesy:

1) hydrolizy,
2) acidolizy,
3) aminolizy,
4) formolizy,
5) fenolizy itp.

Charakterystyczną cechą procesów polikondensacji jest występowanie w czasie całego procesu reakcji wzrostu łańcucha. W mieszaninie reakcyjnej w dowolnym momencie znajdują się łańcuchy polimeru o określonej wielkości i rozmiarze cząsteczki. Ponieważ grupy funkcyjne nie zmieniają swej aktywności, możliwe jest zatrzymanie procesu na dowolnym etapie oraz ewentualne jego dalsze uruchamianie. Są to więc swojego rodzaju „żywe" polimery.

W niektórych przypadkach, w sprzyjających warunkach, możliwy jest jeszcze inny przebieg procesu polikondensacji. Może on wystąpić zwłaszcza przy użyciu monomerów więcej niż dwufunkcyjnych, co, jak wiadomo, doprowadza do usieciowania produktu. Produkt taki, jako nietopliwy i nierozpuszczalny, nie daje się już łatwo przetwarzać, dlatego też rzadko doprowadza się polimer do usieciowania w tym stadium. Jednak często konieczne jest użycie monomeru wielofunkcyjnego, ze względu np. na jego określone właściwości lub możliwość usieciowania gotowego wyrobu, po jego uprzednim uformowaniu. W takich przypadkach stosuje się następujące rozwiązania:

1) zatrzymując proces w odpowiednio niskim stadium przereagowania,

2) używając monomeru z grupami funkcyjnymi o różnej aktywności,

3) używając monomeru z wolnym miejscem na trzecią grupę funkcyjną,

4) używając monomeru z czasowo zablokowaną trzecią grupą funkcyjną.

Bardzo często stosuje się rozwiązanie pierwsze. Do tego celu konieczna jest jednak znajomość przebiegu procesu oraz sposobu obliczania krytycznego stopnia przereagowania, przy którym nastąpi usieciowanie. Do tego celu służy wzór (8.17) wyprowadzony przez Carothersa.

Jeżeli przyjąć oznaczenia: N_0 - liczba cząsteczek monomeru na początku reakcji, N - liczba cząsteczek monomeru po przereagowaniu, f - średnia funkcyjność monomeru, to $N_0 f$ oznacza ogólną liczbę grup funkcyjnych w monomerze, a $2(N_0-N)$ - liczbę grup przereagowanych. Stopień przereagowania S jest więc równy:

$$S = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} \tag{8.16}$$

Ponieważ stopień polimeryzacji $\overline{P} = N_0/N$, więc

$$S = \frac{2}{f} - \frac{2}{\overline{P}f} \tag{8.17}$$

W przypadku usieciowania polimeru jego stopień polimeryzacji $\overline{P} \to \infty$, a drugi człon wzoru (8.17) zmierza do zera. Do obliczenia stopnia przereagowania w stadium usieciowania można więc użyć uproszczonej formy wzoru:

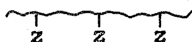
$$S \doteq \frac{2}{f} \tag{8.18}$$

Wzór (8.17) służy też do obliczania nadmiaru jednego z monomerów, w celu zatrzymania procesu przed usieciowaniem.

8.2.1. Unikanie usieciowania

Posługując się wzorem (8.18) można obliczyć dopuszczalny stopień przereagowania mieszaniny jeszcze przed jej usieciowaniem i zatrzymać polikondensację na tym etapie, np. do czasu przetworzenia polimeru. Dalszy proces, prowadzący do usieciowania wyrobu, prowadzi się w czasie formowania lub po uformowaniu.

Można ten problem również rozwiązać przez zastosowanie monomerów o grupach funkcyjnych mających różne aktywności. Stosując następnie warunki procesu właściwe dla uruchomienia reakcji tylko dwóch grup, można otrzymać polimer liniowy z wolnymi grupami funkcyjnymi:



(8.19)

Pozostałe grupy funkcyjne uruchamia się dopiero po uformowaniu polimeru. Na tej podstawie, dla danych warunków reakcji, można rozróżnić następujące typy funkcyjności monomeru:

a) funkcyjność potencjalną, tj. uwzględniającą ogólnie wszystkie grupy funkcyjne występujące w danym monomerze,

b) funkcyjność rzeczywistą, tj. uwzględniającą tylko reaktywne w danych warunkach grupy funkcyjne monomeru.

Przykładem takich monomerów może być np. gliceryna, której drugorzędowa grupa hydroksylowa jest w reakcji poliestryfikacji reaktywna w temperaturach wyższych od 450 K, a pierwszorzędowe reagują w temperaturach niższych. Możliwe jest takie utrzymanie warunków procesu, aby reagowały tylko niektóre grupy, a inne w tych warunkach były stabilne. Na przykład w żywicach rezolowych potencjalnie zdolne do sieciowania grupy hydroksymetylenowe stabilizuje się przez utrzymanie pH > 8 oraz nie za wysokiej temperatury:

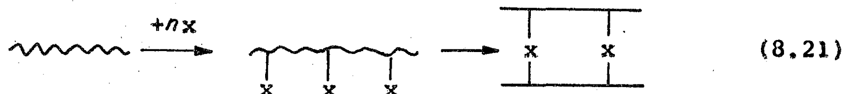


(8.20)

Jeżeli układy reagują w kilku stadiach, czasem można proces zatrzymać na jednym z nich, zapobiegając np. przedwczesnemu usieciowaniu produktu.

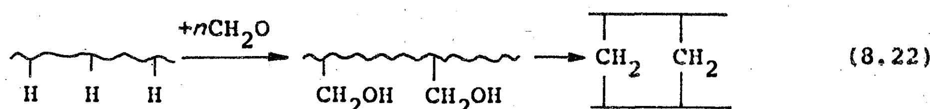
Jednym z wygodniejszych sposobów uniknięcia przedwczesnego usieciowania polimeru jest użycie monomerów mających trzecią grupę funkcyjną jeszcze nie wbudowaną lub czasowo zablokowaną.

W przypadku monomeru, do którego można później wbudować dalsze grupy funkcyjne, w pierwszym stadium przeprowadza się polikondensację do produktów liniowych. Następnie w dogodnym dla siebie miejscu i czasie wbudowuje się, już do polimeru, dalsze grupy funkcyjne. Za pośrednictwem nowych grup polimer liniowy może być przeprowadzony w usieciowany przestrzennie:



(8.21)

Przykładem tego może być reakcja np. nowolaku z formaldehydem:



(8.22)

Powstały w wyniku reakcji produkt staje się zdatny do sieciowania.

W konkluzji można stwierdzić, że:

1) proces polikondensacji charakteryzuje się początkowo zwiększaniem, a potem wyrównywaniem mas cząsteczkowych produktu,

2) przez zastosowanie monomerów o różnej aktywności grup funkcyjnych można otrzymywać liniowe polikondensaty, zdolne do następnego usieciowania,

3) reaktywność grup funkcyjnych nie zmienia się ze wzrostem stopnia przereagowania.

4) osiągnięcie większych stopni polikondensacji wymaga stosunkowo bardzo dużych stopni przereagowania (tab. 8.3).

T a b e l a 8.3

Zależność uzyskanego stopnia polimeryzacji liniowych polimerów od konwersji

Stopień konwersji		Stopień polimeryzacji produktu
%	x	$\bar{P} = 1/(1-x)$
0	0	1
50	0,5	2
75	0,75	4
87,5	0,875	8
90	0,90	10
95	0,95	20
98	0,98	50
99	0,99	100
99,5	0,995	200
99,9	0,999	1000

8.3. ZATRZYMANIE WZROSTU ŁAŃCUCHA

Wprawdzie aktywność końcowych grup polikondensatu w zasadzie nie ulega zmianie, jednakże w miarę zaawansowania procesu następuje stopniowe zatrzymanie się polikondensacji. Jest to spowodowane przyczynami natury fizycznej lub chemicznej.

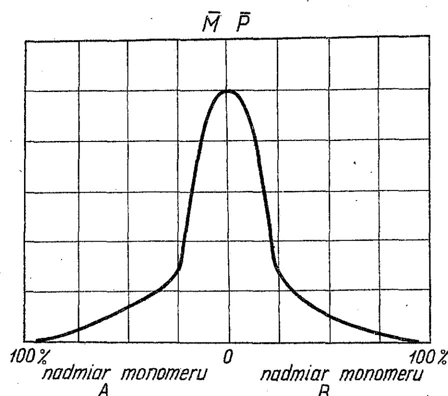
Do przyczyn fizycznych zatrzymania procesu polikondensacji należy przede wszystkim zaliczyć znaczne spadki szybkości dyfuzji makrocząsteczek. Jest to spowodowane znacznym wzrostem lepkości mieszaniny reakcyjnej po osiągnięciu już niewysokich stopni polimeryzacji. Jednocześnie zmniejsza się ogólne stężenie reagujących

z sobą grup funkcyjnych. Obydwa te czynniki stają się powodem zmniejszenia prawdopodobieństwa efektywnych zderzeń reagujących z sobą grup funkcyjnych.

Do głównych przyczyn chemicznych zatrzymania procesu polikondensacji zalicza się:

1) wystąpienie nadmiaru jednej z grup przez
   a) użycie nierównoważnikowych ilości monomerów
      - użycie nadmiaru jednego z monomerów,
      - użycie części monomerów jednofunkcyjnych,
   b) dezaktywację jednej z grup funkcyjnych
      - przez cyklizację,
      - przez destrukcję,
2) osiągnięcie stanu równowagi.

W przypadku wytworzenia się w mieszaninie reakcyjnej nadmiaru jednej z grup nastąpi wytworzenie na końcu łańcucha polikondensatu jednakowych grup funkcyjnych, przez co proces zatrzyma się. Ma to jeszcze inną konsekwencję. Polikondensacja przy nadmiarze jednego z monomerów w stosunku do drugiego prowadzi do produktów o odpowiednio niższych masach cząsteczkowych (rys. 8.4).



Rys. 8.4. Wpływ nadmiaru monomerów na masę cząsteczkową polikondensatu

W przypadku użycia do reakcji części monomerów jednofunkcyjnych, nastąpi w określonym odstępie zamknięcie końców łańcucha grupami niereaktywnymi:



$$\sim\sim\sim y + xB \longrightarrow \sim\sim\sim yxB \qquad (8.23)$$

Zastosowanie molowego nadmiaru jednej z grup funkcyjnych umożliwia dokonywanie regulacji masy cząsteczkowej polimeru. Takie polime-

ry odznaczają się dobrą stabilnością wielkości masy cząsteczkowej, a więc i lepkości. Daje to możliwość przetwarzania takich polimerów bez narażania się na zmiany przebiegu tego procesu wskutek zmian lepkości tworzywa. Jest to bardzo istotne w wielu przemysłach, np. przy formowaniu włókien.

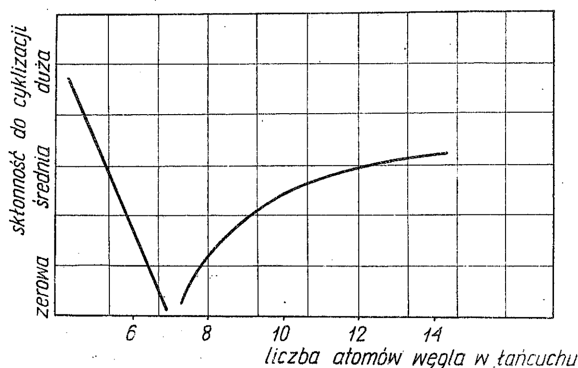
Nadmiar jednej z grup funkcyjnych w mieszaninie monomerów polikondensatu spełnia więc rolę regulatora, stabilizatora masy cząsteczkowej i lepkości produktu. Ilość takiego stabilizatora można obliczyć z wzoru:

$$\bar{P} = \frac{M}{S} + 1 \qquad (8.24)$$

gdzie $\bar{P}$ - stopień polimeryzacji, M i S - liczby moli monomeru i stabilizatora.

Do podobnych efektów prowadzi dezaktywacja grup funkcyjnych w trakcie procesu, przez destrukcję lub cyklizację. Cyklizacja jako czynnik dezaktywujący może wchodzić w grę nie tylko na początku procesu, wobec monomerów, ale i w dalszych jego stadiach. Przedstawia to rys. 8.5, z którego widać, że skłonność do cyklizacji wykazują również i dłuższe łańcuchy.

Wewnętrzna cyklizacja łańcuchów polimerów może również przebiegać bez istotnego wpływu na długość łańcuchów, a nawet może nastąpić w osobnym etapie, po zakończeniu wzrostu łańcucha. Proces ten prowa-

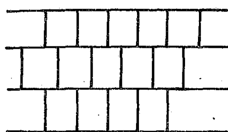


Rys. 8.5. Skłonność do cyklizacji w zależności od liczby atomów węgla w monomerze

dzi do tzw. podwojenia łańcucha, co, jako reguła, wiąże się z nadaniem tworzywu cennych właściwości. Są to polimery np. drabinowe [wzór (8.25)] lub parkietowe [wzór (8.26)]:



(8.25)



(8.26)

Dezaktywacja grup funkcyjnych może być spowodowana procesami rozkładu lub przebiegiem innych ubocznych reakcji.

W wyższych temperaturach mogą ulegać rozkładowi w zasadzie wszystkie typy grup, jak: karboksylowa, hydroksylowa czy aminowa:



$$R\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}H + CO_2 \qquad (8.27)$$

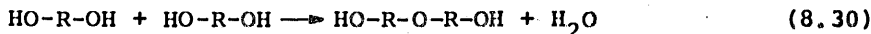


$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \rightarrow R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \qquad (8.28)$$

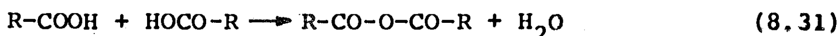


$$R\text{-}NH_2 \rightarrow R\text{-}CH{=}CH_2 + NH_3 \qquad (8.29)$$

Podobne reakcje mogą przebiegać w wolnych monomerach lub w polimerach. Powoduje to obniżenie masy cząsteczkowej polimeru. Możliwe są również reakcje grup funkcyjnych z innym związkami niż drugi współmonomer, w tym również z sobą. Przykładem tego mogą być np. reakcje glikoli do eterów [równ. (8.30)] lub kwasów do bezwodników [równ. (8.31)]:



$$HO\text{-}R\text{-}OH + HO\text{-}R\text{-}OH \rightarrow HO\text{-}R\text{-}O\text{-}R\text{-}OH + H_2O \qquad (8.30)$$



$$R\text{-}COOH + HOCO\text{-}R \rightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + H_2O \qquad (8.31)$$

Powyższe czynniki przyczyniają się do zatrzymania procesu polikondensacji, a nawet zmiany jego kierunku. Na przykład w przypadku zmniejszenia funkcyjności trójfunkcyjnego monomeru nie wytworzy on rozgałęzienia w łańcuchu.

8.4. POLIKONDENSACJA PRZESTRZENNA

Polimery mające wolne grupy funkcyjne mogą reagować, tworząc układ usieciowany przestrzennie. Takie polimery nazywają się reaktywnymi, często też termoreaktywnymi. Utwardzają się one w wyższej temperaturze. W odróżnieniu od nich termoplastyczne polimery, jako niereaktywne, mogą być wielokrotnie ogrzewane bez usieciowania (przy ogrzewaniu poniżej temperatury destrukcji danego polimeru, gdyż w procesach termicznej destrukcji możliwe jest sieciowanie również polimerów termoplastycznych).

Usieciowane polimery są nierozpuszczalne i nietopliwe. W zależności od stopnia, tj. gęstości usieciowania, możliwe jest pęcznienie usieciowanych produktów w określonych rozpuszczalnikach.

Na ogół usieciowane polimery odznaczają się lepszymi właściwościami od polimerów termoplastycznych. Uwidacznia się to np. w odporności tworzywa otrzymanego z polimeru usieciowanego na działanie czynników chemicznych oraz we właściwościach mechanicznych. Istnieje więc zapotrzebowanie na usieciowane polimery.

Istotną trudnością w używaniu polimerów reaktywnych, a nawet w ich syntezie, jest możliwość ich przedwczesnego usieciowania.

W poprzednich rozdziałach przedstawiono już to zagadnienie w aspekcie doboru warunków procesu polikondensacji, w celu przedłużenia możliwości sieciowania do czasu przetwórstwa. Możliwe to jest przy:

a) użyciu monomerów o różnych aktywnościach grup,

b) użyciu w odpowiednim stosunku monomerów dwu- i więcej funkcyjnych,

c) użyciu monomerów mających nie wbudowane jeszcze trzecie grupy funkcyjne.

W pierwszym przypadku możliwe jest przeprowadzenie procesu w trzech stadiach, tzw. A, B i C.

W stadium A wytwarza się reaktywny polimer liniowy, który przetwarza się z jednoczesnym przeprowadzeniem w stadium B, w którym jest już częściowo usieciowany, nierozpuszczalny, lecz jeszcze topliwy. W dalszym etapie polimer przechodzi w stadium C, w którym jest całkowicie usieciowany, a więc już całkowicie nierozpuszczalny i nietopliwy.

Reaktywne polimery mają swój określony „czas życia", po którym usieciowują się już samorzutnie.

Rozgałęzienie i sieciowanie polimeru jest procesem skomplikowanym, może on być opisany statystycznie. Jeżeli przyjąć za α prawdopodobieństwo rozgałęzienia się łańcucha polimeru, to przy reakcji mieszaniny monomerów dwu- i trójfunkcyjnych usieciowanie nastąpi przy $\alpha \geqslant 0,5$. Stąd $\alpha_{kr} = 0,5$ (na każdy akt rozgałęzienia przypada wzrost dwóch łańcuchów). Krytyczny stopień usieciowania, przy użyciu monomeru o dowolnej funkcyjności f, przedstawia wzór:

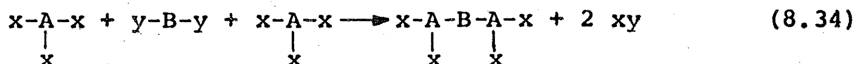
$$\alpha_{kr} = \frac{1}{f - 1} \qquad (8.32)$$

Przy układzie $1 > \alpha > \alpha_{kr}$ część odcinków polimeru zostaje usieciowana i wmieszana w siatkę innych łańcuchów usieciowanych.

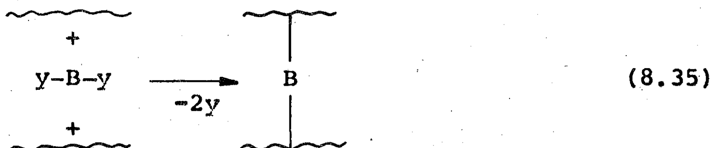
Jeżeli jednak obydwa monomery A i B, z których jeden jest sieciujący, mogą reagować tylko z sobą, to $\alpha = p$, co przy reagowaniu ich w stosunkach równomolowych doprowadzi do równania:

$$\alpha_{kr} = p^2 \tag{8.33}$$

Równanie to wynika z faktu, że akt rozgałęzienia łańcucha nastąpi z każdym przereagowaniem A z B, a więc dwukrotnie:



Powyższe metody (a i b) są jednak zawsze obarczone pewnym ryzykiem przedwczesnego zżelowania polimeru. Najpewniejsze jest więc zastosowanie układu: niereaktywny polimer-związek sieciujący, dodany w wybranym czasie. Związek sieciujący, zwany utwardzaczem, reaguje jednocześnie z kilkoma łańcuchami polimeru, powodując jego usieciowanie:



Zastosowanie utwardzaczy jest rozwiązaniem bardzo wygodnym i to z wielu względów.

1. Możliwe jest wcześniejsze otrzymanie polimeru liniowego, mającego grupy funkcyjne na razie niezdolne do samodzielnego reagowania. Polimery takie są wygodne w przechowywaniu i przetwórstwie.

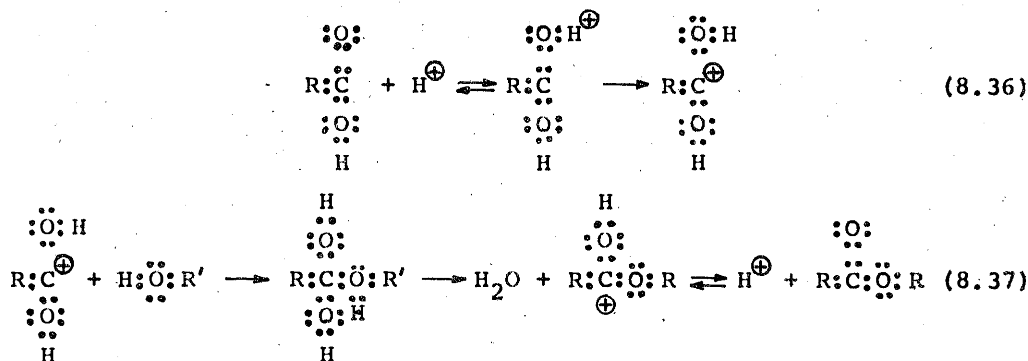
2. Przez dobór określonych typów utwardzaczy można nadawać temu samemu polimerowi różne właściwości.

3. Przez dobór ilości utwardzacza można osiągnąć wiele celów, a zwłaszcza zmienić stopień usieciowania polimeru.

8.5. KATALIZA POLIKONDENSACJI

Katalizatory nie wpływają na wielkość stałej równowagi danego układu polikondensacyjnego, mogą natomiast znacznie przyspieszać osiągnięcie tego stanu równowagi.

Kwasy są jednym z najpopularniejszych katalizatorów polikondensacji równowagowej. Ogólny mechanizm ich działania polega na przyłączaniu protonu z katalizatora do kwasu, estru lub amidu, co przedstawiono w równaniach reakcji:



Możliwa jest również kataliza alkaliczna tego procesu. Dla każdej grupy monomerów istnieje odpowiednio liczna grupa różnych typów katalizatorów.

Tabela 8.4

Wpływ ilości i typu katalizatora na przebieg poliestryfikacji glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym w czasie 6-8 h w temp. 443-543 K

Katalizator		Lepkość właściwa produktu
typ	ilość, % mas.	
$LiOH \cdot H_2O$	0,1	0,26
	0,15	0,40
KOH	0,15	0,21
	0,20	0,32
$LiOH \cdot H_2O + Al_2O_3$	0,15	0,52
	0,05	

Tabela 8.4 obrazuje ten problem dla przykładu polikondensacji glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym.

Wszystkie katalizatory procesu polikondensacji można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

1) katalizujące bez ubocznych procesów, np. H_3PO_4, ThO_2, U_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$, $CO(NH_2)_2$;

2) katalizujące, ale wywołujące ciemnienie produktu, np. KCl, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$;

3) powodujące głównie procesy uboczne, np. kwas β-naftalenosulfonowy, kwas sulfosalicylowy itp.

Istnieje również czwarta grupa związków w ogóle nie wpływających na proces.

Należy więc dla każdego układu wybierać optymalny katalizator, z uwzględnieniem stopnia katalizowania procesów ubocznych.

Określone katalizatory mogą katalizować procesy polikondensacji w różny sposób, a zwłaszcza reakcje:

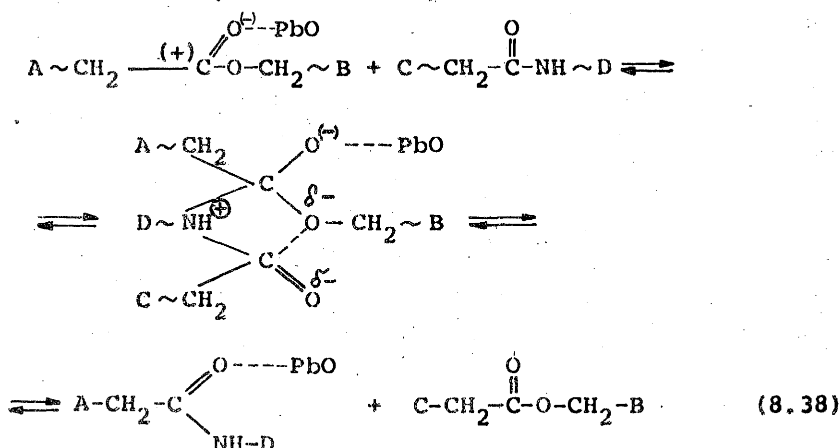
a) wzrostu łańcucha,

b) degradacji,

c) skrzyżowania łańcucha,

d) procesów ubocznych.

Przykładem ostatniego rodzaju procesów może być amidoliza poliestru, za pomocą której możliwe jest otrzymanie polimerów mieszanych, tzw. poliamidoestrów, a nawet homopolimerów:

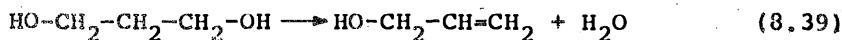


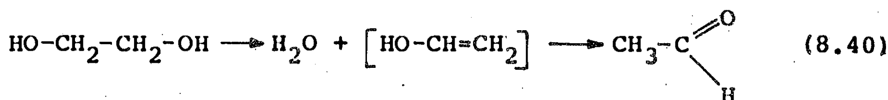
(8.38)

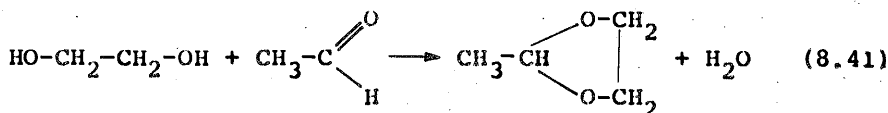
W pierwszym etapie procesu następuje spolaryzowanie cząsteczki kwasu w łańcuchu poliestru za pomocą katalizatora. Na wytworzony produkt aktywny następuje nukleofilowy atak grupy amidowej z łańcucha poliamidu, w wyniku czego powstaje addukt przejściowy. Takie nasycenie karbonylowego atomu węgla powoduje zwiększenie gęstości elektronowej u obu atomów tlenu z grup karbonylowych, co prowadzi do skrzyżowania reaktywności obu par, gdyż w powstałych warunkach reszty aminowe będą miały większe powinowactwo do grup karbonylowych z poliestru niż do własnych. Następuje więc wytworzenie poliestru i poliamidu w wymienionych między sobą monomerach. Powstające tą drogą produkty początkowo mogą być zaliczane do kopolikondensatów blokowych, a w ostatecznym efekcie wymiany - do homopolikondensatów.

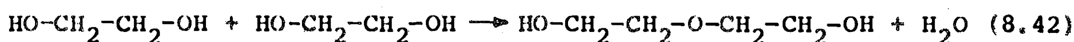
Do nadzwyczaj groźnych procesów, które mogą być przyspieszane przez nieodpowiednio dobrany katalizator, należą reakcje uboczne. Może to doprowadzić do dezaktywacji określonych grup funkcyjnych, powodując zaburzenia w równomolowości monomerów, a nawet wytwarzając monomery jednofunkcyjne lub nieaktywne. Przykładem takich pro-

cesów może być oddziaływanie na glikole kwasów mineralnych, stosowanych do katalizowania poliestryfikacji. W wyniku tych procesów z glikolu może powstać węglowodór nienasycony [równ. (8.39)], acetaldehyd [równ. (8.40)], jego acetale [równ. (8.41)], a nawet wieloglikol [równ. (8.42)]:





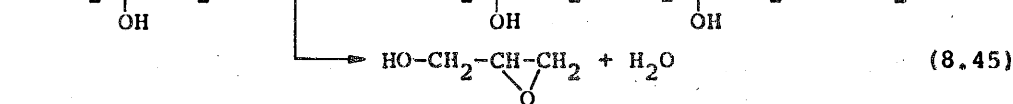




Wszystkie te procesy w sposób niekorzystny odbiją się na głównym procesie polikondensacji. W takich warunkach gliceryna może przejść w akroleinę [równ. (8.43)], dwuglicerynę [równ. (8.44)] lub epoksyglicerynę [równ. (8.45)]:







Poszczególne katalizatory mogą również różnić się między sobą stopniem przyspieszenia reakcji polikondensacji, co charakteryzuje się zmianami czasu, potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi. Na przykład dla homopolikondensacji estru metylowego kwasu *n*-(*ω*-oksyetylo)-wanilowego szereg taki jest następujący:

katalizator	$MgCO_3$	CaO	$CaCO_3$	NaOH	KOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
czas reakcji, h	30	15	9	7,5	7	2,5	1,2	0,6

Wykaz możliwych katalizatorów polikondensacji jest bardzo obszerny. W tabeli 8.5 przedstawiono ważniejsze z nich na przykładzie samej tylko poliestryfikacji. W innych przypadkach katalizatorem może być nawet CO_2.

W niektórych przypadkach obecność danego katalizatora może wpłynąć na kierunek głównego procesu.

Tabela 8.5

Ważniejsze katalizatory poliestryfikacji

Nazwa grupy	Związki
Metale wolne oraz ich tlenki, wodorotlenki, wodorki, mrówczany, octany, alkoholany, glikolany	Li, Na, K, Ca, Be, Mg, Zn, Cd, Sr, Al, Pb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ge, Ni, Cu, Ag, Hg, Sn, Pt, B, Sb, Bi, Pd, Ti, Zr
Nadborany lub borany	Zn, Pb
Adypiniany itp.	Zn, Mn, Co, Mg, Cd, K, Sr, B
Chlorki i bromki	Ca, Zn, Al, Sr, Ti
Sole podwójne	szczawian potasu i antymonu, piroantymonian potasu
Sole kwasów dwutiokarbaminowych	Li, Zn, Mn
Nafteniany	Co, U
Sole jednoalkiloestru kwasu fenylenodwukarboksylowego	Pb, Zn, Cd, Mn
Aminy	trzeciorzędowe, organiczne czwartorzędowe sole amoniowe, sulfonowe, fosfoniowe, oksoniowe zasady i ich sole
Kompleks	pirokatechinowy antymonu z aminoalkoholem lub aminą i alkoholem

8.6. METODY OTRZYMYWANIA POLIKONDENSATÓW

Polimery polikondensacyjne otrzymuje się w reakcjach:

a) bezpośrednich,

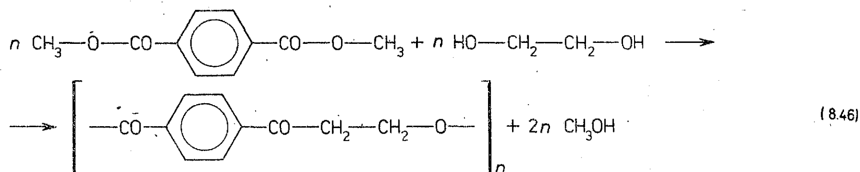
b) pośrednich,

c) w wymianie składników polimeru.

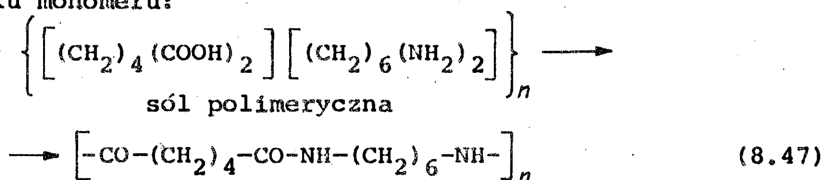
W bezpośrednich procesach reagują z sobą monomery zawierające wolne grupy funkcyjne. Proces nazywa się od typu prowadzonej polireakcji, np. poliestryfikacja, poliamidowanie itp. Polimer nazywa się również od typu wiązania łączącego monomery w łańcuchu głównym, np. poliestry, polibezwodniki, polietery, polisulfony.

Często ze względów praktycznych używa się monomeru w postaci pochodnej i dopiero wtedy reaguje do polimeru. Mogą to być pochodne z obcym związkiem lub ze współmonomerem.

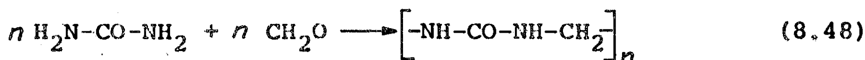
Przykładem użycia monomeru z obcym związkiem jest np. ester metylowy kwasu tereftalowego, używany do reakcji z glikolem etylenowym w celu otrzymania poliestru:



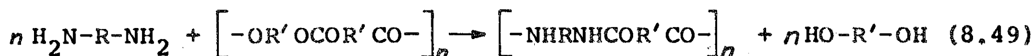
Natomiast przykładem związku z własnym współmonomerem jest użycie tzw. soli Heksa, tj. soli kwasu adypinowego z sześciometylenodwuaminą, która dopiero w tej formie bywa poddawana polikondensacji już bez dodatku monomeru:



Znane są również sposoby, w których używa się monomerów mających zupełnie inne grupy funkcyjne, które dopiero w reakcjach pośrednich doprowadzają do wytworzenia w polimerze typowych wiązań, np. amidowych. Przykładem takiego rozwiązania jest reakcja mocznika z formaldehydem:



Możliwe jest otrzymanie polikondensacyjnego polimeru z innego polimeru przez wymianę jednego monomeru innym monomerem, jak np. w reakcji dwuamin z poliestrami:



lub nawet w reakcji wymiany monomerów między dwoma polimerami [równ. (8.38)].

Dany polimer kondensacyjny może być otrzymywany różnymi drogami. Do najważniejszych typów polikondensacji zalicza się procesy:

1) poliestryfikację,
2) poliamidowanie,
3) poliamidoestryfikację,
4) niektóre reakcje aldehydów ze związkami z czynnym wodorem,
5) niektóre reakcje polikoordynacji,
6) niektóre procesy izomeryzacyjnej polikondensacji.

W opracowaniach kinetycznych uwzględnia się dwie zasady:

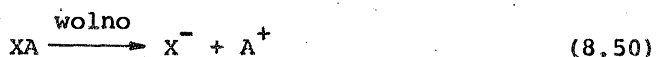
1) niezmienności energii aktywacji grupy funkcyjnej w miarę wzrostu łańcucha,

2) proces przebiega stopniowo i poprzez aktywne stany przejściowe.

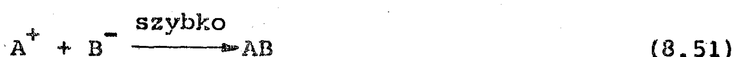
Na tej podstawie wyprowadza się dwie zasadnicze drogi mechanizmu:

a) mechanizm dwucząsteczkowy, gdy proces przebiega przez aktywny kompleks przejściowy,

b) mechanizm jednocząsteczkowy, gdy grupy funkcyjne są zdysocjowane [równ. (8.50)], co przebiega powoli, a następnie jeden z jonów szybko reaguje z drugim współmonomerem [równ. (8.51)]. Szybkość ogólna procesu będzie limitowana najwolniejszą reakcją, czyli jednocząsteczkową dysocjacją [równ. (8.51)]:



$$XA \xrightarrow{\text{wolno}} X^- + A^+ \quad (8.50)$$



$$A^+ + B^- \xrightarrow{\text{szybko}} AB \quad (8.51)$$

Drugi proces wykazuje zależność od czynników wpływających na szybkość dysocjacji, a więc np. od polarności rozpuszczalnika.

Większość jednak typowych procesów polikondensacji odwracalnej przebiega według mechanizmu dwucząsteczkowego. Stan taki dla układu równowagowego monomerów można wyrazić równaniem kinetycznym:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (8.52)$$

gdzie C – stężenie jednej z grup funkcyjnych, t – czas. Po scałkowaniu równ. (8.52) otrzymuje się:

$$2kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \quad (8.53)$$

Po wstawieniu zaś do równ. (8.53) $C = C_0(1-p)$, gdzie p – stopień konwersji polikondensacji, otrzymuje się:

$$2ktC_0^2 = \frac{1}{(1-p)^2} - 1 \quad (8.54)$$

Potwierdzenie trzeciorzędowości reakcji uzyskał Flory wykazując liniową zmienność $1/(1-p)^2$ od czasu.

W obecności katalizatora uzyska się równania wykazujące drugorzędowość procesu:

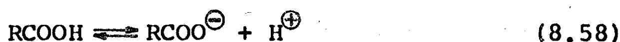
$$-\frac{dC}{dt} = kC_{kat} [COOH] [OH] \quad (8.55)$$

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{kat} C^2 \quad (8.56)$$

skąd

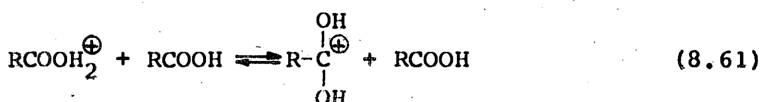
$$C_0 C_{kat} kt = \frac{1}{1-p} - 1 \quad (8.57)$$

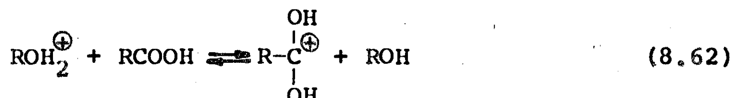
Chińscy badacze z Tau-Ao-Cinem potwierdzili powyższe przyjmując rząd reakcji bezkatalitycznej równy 2,5. Zaproponowali oni interesujące wyjaśnienie mechanizmu katalizy jonami $H^{\oplus}$ procesu poliestryfikacji:

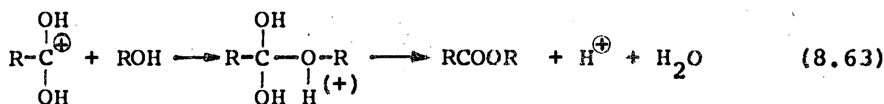

(8.58)


(8.59)


(8.60)


(8.61)


(8.62)


(8.63)

Ze schematów widać, że procesy (8.63) są nieodwracalne.

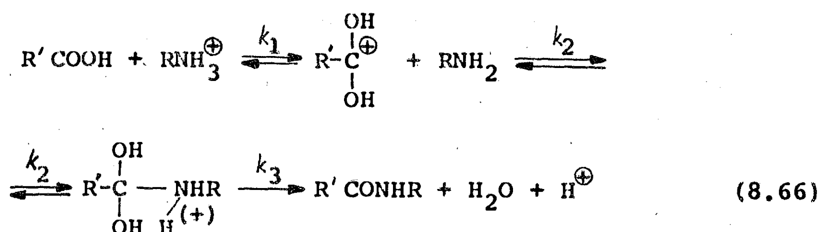
Reakcje poliestryfikacji przed osiągnięciem punktu żelowania mogą być opisywane równaniem Arrheniusa:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (8.64)$$

gdzie t_1 i t_2 - czasy reakcji (przed żelatynizacją) w temperaturach, odpowiednio, T_1 i T_2, E - energia aktywacji, R - stała gazowa.

Podobnie można przedstawić ogólny mechanizm poliamidowania, który opracował Ja-Kijo-Suj:

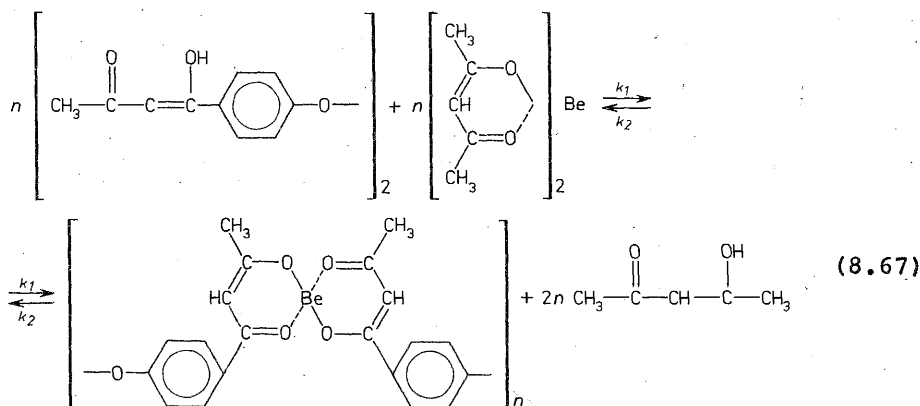

(8.65)



$$R'COOH + RNH_3^{\oplus} \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R'-\overset{OH}{\underset{OH}{C}}{}^{\oplus} + RNH_2 \overset{k_2}{\rightleftharpoons}$$

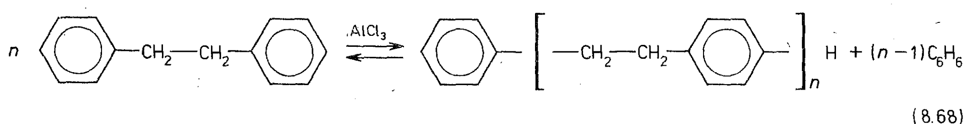
$$\overset{k_2}{\rightleftharpoons} R'-\overset{OH}{\underset{OH}{C}}-\underset{H^{(+)}}{NHR} \xrightarrow{k_3} R'CONHR + H_2O + H^{\oplus} \quad (8.66)$$

Specyficznym przebiegiem charakteryzuje się proces polikoordynacji, np. bis-β-dwuketonów, z pochodnymi metalicznymi, np. acetyloacetonem berylu:



(8.67)

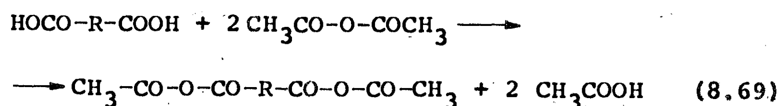
Z licznych innych procesów, interesujący jest mechanizm polikondensacji izomeryzacyjnej, gdyż przebiega ona poprzez izomeryzację monomeru. Przedstawia to przykład tzw. poliprzearylowania:



(8.68)

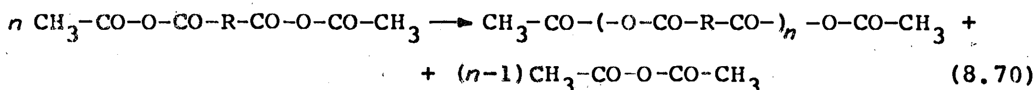
Procesy przebiegają według mechanizmu reakcji drugiego rzędu. Występują również procesy uboczne, w tym usieciowania.

Również interesujące są procesy ,,polibezwodnikowania''. Można je zrealizować przez ogrzewanie jednofunkcyjnych bezwodników z dwufunkcyjnymi kwasowymi monomerami w kilku stadiowym procesie stopniowego zwiększania wielkości cząsteczki:

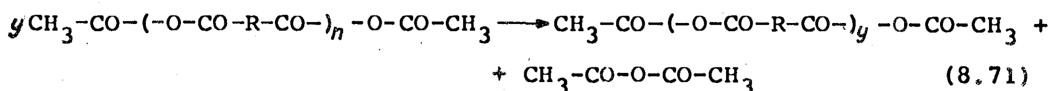


$$HOCO-R-COOH + 2\,CH_3CO-O-COCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CO-O-CO-R-CO-O-CO-CH_3 + 2\,CH_3COOH \quad (8.69)$$



$$n\ CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}(\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\text{-}CO\text{-})_n\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + (n-1)\,CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \quad (8.70)$$



$$y\,CH_3\text{-}CO\text{-}(\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\text{-}CO\text{-})_n\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}(\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\text{-}CO\text{-})_y\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \quad (8.71)$$

gdzie $y \gg n$.

Poliazowanie należy także do tej klasy procesów polikondensacji. Przeprowadza się ten proces również licznymi metodami, np. przez reakcję dwualdehydów z hydrazyną lub jej pochodnymi:



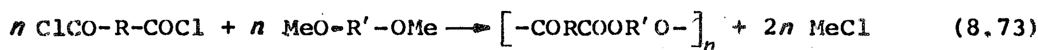
$$n\ OHC\text{-}R\text{-}CHO + n\ H_2N\text{-}NH_2 \longrightarrow [=CHRCH=N\text{-}N=]_n + 2n\ H_2O \quad (8.72)$$

8.8. POLIKONDENSACJA NIEODWRACALNA

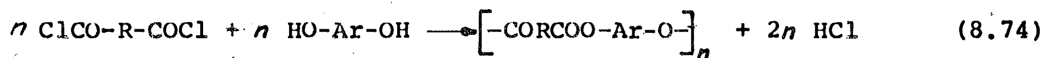
Obok polikondensacji równowagowej istnieje wiele odmian tego procesu, w których przebiega on bez reakcji odwracalnych. Jest to tzw. polikondensacja nieodwracalna. Ogólna teoria tej odmiany polikondensacji nie została jeszcze ostatecznie opracowana. Tym niemniej znanych jest już wiele typów procesów tego rodzaju, a liczne z nich doczekały się już teoretycznego opracowania. Do grupy tych procesów należą między innymi następujące reakcje.

1. Reakcje wielofunkcyjnych chlorków kwasowych z wielofunkcyjnymi:

a) alkoholami [równ. (8.73)] lub fenolami [równ. (8.74)]:



$$n\ ClCO\text{-}R\text{-}COCl + n\ MeO\text{-}R'\text{-}OMe \longrightarrow [\text{-}CORCOOR'O\text{-}]_n + 2n\ MeCl \quad (8.73)$$



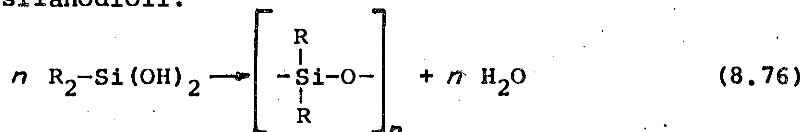
$$n\ ClCO\text{-}R\text{-}COCl + n\ HO\text{-}Ar\text{-}OH \longrightarrow [\text{-}CORCOO\text{-}Ar\text{-}O\text{-}]_n + 2n\ HCl \quad (8.74)$$

b) aminami:



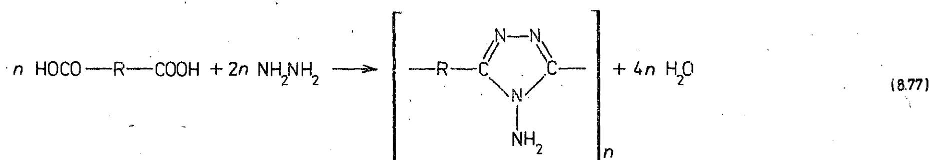
$$n\ ClCO\text{-}R\text{-}COCl + n\ NH_2\text{-}R'\text{-}NH_2 \longrightarrow [\text{-}CORCONHR'NH\text{-}] + 2n\ HCl \quad (8.75)$$

2. Reakcje silanodioli:

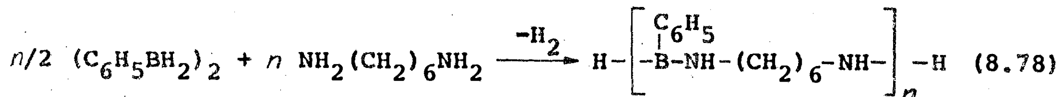


$$n\ R_2\text{-}Si(OH)_2 \longrightarrow \left[\text{-}\underset{R}{\overset{R}{Si}}\text{-}O\text{-}\right]_n + n\ H_2O \quad (8.76)$$

3. Reakcje kwasów dwukarboksylowych z hydrazyną, prowadzące do powstania poliaminotriazoli:

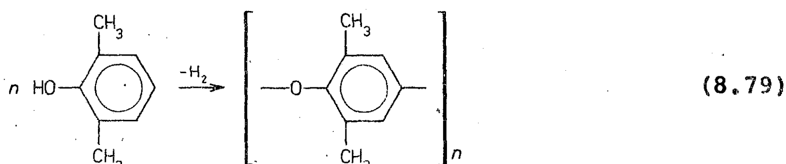


4. Reakcje dehydropolikondensacji, np. 1,2-dwufenylodwuboranu z sześciometylenodwuaminą:

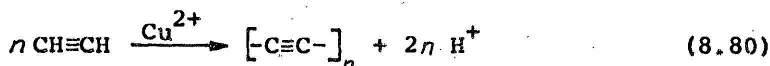


$$n/2\ (C_6H_5BH_2)_2 + n\ NH_2(CH_2)_6NH_2 \xrightarrow{-H_2} H-\left[\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ -B-NH-(CH_2)_6-NH-\end{matrix}\right]_n-H \quad (8.78)$$

lub 2,6-dwumetylofenolu:

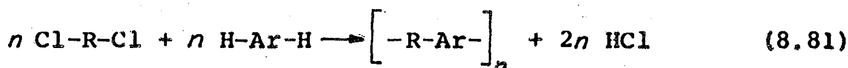


5. Reakcje utleniające dehydropolikondensacji, np. acetylenu:



$$n\,CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cu^{2+}} [-C{\equiv}C-]_n + 2n\ H^+ \quad (8.80)$$

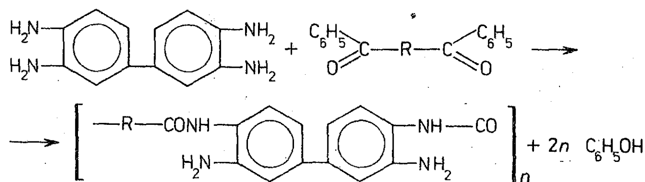
6. Reakcje Friedela-Craftsa chlorowcopochodnych z węglowodorami w obecności katalizatorów:

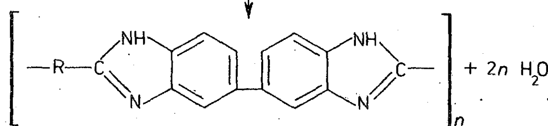


$$n\ Cl-R-Cl + n\ H-Ar-H \longrightarrow [-R-Ar-]_n + 2n\ HCl \quad (8.81)$$

7. Niektóre procesy polikondensacji żywic, np. amino- lub fenolowoaldehydowych, które mają na tyle przesunięte równowagi, że praktycznie mogą być uważane za nieodwracalne.

8. Procesy, w których jedno stadium przebiega według mechanizmu równowagowego, inne zaś nieodwracalnie. Na przykład poliaminoamid otrzymuje się w procesie odwracalnym, natomiast następne stadium, wewnętrznej cyklizacji polimeru do polibenzimidazolu przebiega nieodwracalnie:





(8.83)

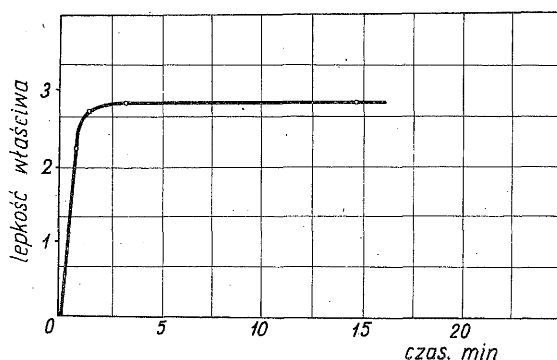
Procesy polikondensacji nieodwracalnej są takimi z dwóch przyczyn:

a) chemicznej aktywności swoich wiązań,

b) metodyki prowadzenia procesu.

W procesach tych stosowane są przede wszystkim reakcje szybkie, jak np. chlorków kwasowych z alkoholanami. (Znane są też powolne procesy nieodwracalnej polikondensacji). Z tego powodu proces może być prowadzony w odpowiednio niskich temperaturach. (Stąd nawet podział na polikondensację wysoko- i niskotemperaturową). Daje to liczne korzyści, a szczególnie zmniejszenie możliwości wtórnego reagowania związków ubocznych z polimerem, przez co proces staje się prawie całkowicie jednokierunkowy. Często działa się dodatkowo w tym kierunku przez kontaktowanie z sobą monomerów jedynie na granicy dwóch faz i stosunkowo szybkie odbieranie gotowego produktu.

Realizowane procesy odznaczają się specyficznym mechanizmem przebiegu. Przede wszystkim charakteryzują się one bardzo szybkim



Rys. 8.6. Szybkość nieodwracalnej polikondensacji chlorku kwasu tereftalowego i *trans*-2,5-dwumetylopiperazyny

zakończeniem wzrostu łańcucha (rys. 8.6), gdyż już po 2-3 minutach, podczas gdy czas przebiegu odwracalnych procesów polikondensacji liczy się w godzinach. Przypisuje się takim procesom mechanizm wzrostu łańcucha podobny raczej do polimeryzacji, a mianowicie przez kolejne przyłączanie się monomeru do rosnącego łańcucha polimeru, nie zaś do monomeru:



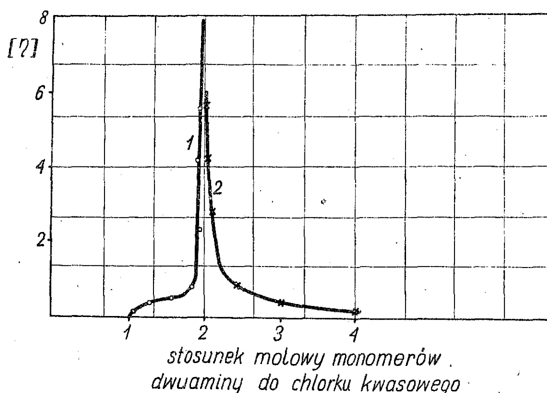
$$AAAAA + B \longrightarrow AAAAAB \qquad (8.84)$$

Konsekwencją takiego wzrostu łańcucha jest w wielu procesach praktyczna niezależność średniej masy cząsteczkowej od stosunków molo-

wych monomerów w mieszaninie wyjściowej. Jest to równoznaczne z niezależnością od szybkości dozowania monomerów. Widać to wyraźnie z zestawienia zależności masy cząsteczkowej poliwęglanu od czasu przepuszczania fosgenu:

$\bar{M}$	33 500	56 000
czas, min	30	60

Zarówno przy 50% nadmiarze jednego z monomerów jak i przy równomolowych stosunkach powstają nieraz produkty praktycznie o jednakowych masach cząsteczkowych. Przedstawia to rys. 8.7.



Rys. 8.7. Zależność masy cząsteczkowej, wyrażonej lepkością, od sposobu dozowania monomerów: stopniowo dodawana dwuamina (*1*) oraz chlorek kwasowy (*2*)

Przedstawiony wyżej przebieg procesów nie świadczy o dezaktywacji cząsteczek monomerów w stosunku do siebie. Obok bowiem względów natury chemicznej, wchodzą w tych procesach w grę również czynniki fizyczne, a zwłaszcza dyfuzyjne. W tabeli 8.6 przedstawiono wartości stałych szybkości reakcji i procesów dyfuzyjnych. Widać tu, że procesy np. polikondensacji, przebiegające z szybkościami rzędu 10^4-10^6 $dm^3/(mol \cdot s)$, będą limitowane procesami dyfuzyjnymi ze współczynnikiem dyfuzji nie większym niż 10^{-8}-10^{-10} cm^2/s. Stąd omawiane procesy będą hamowane dyfuzyjnie, co jest również przyczyną przedstawionego wzorem (8.84) sposobu wzrostu łańcucha: nie podwajania, a stopniowego wydłużania.

Również rozrzuty średnich mas cząsteczkowych takich polikondensatów będą specyficzne dla przebiegu i będą raczej mniejsze niż w reakcjach powolnych. Będzie to zależeć także od sposobu przeprowa-

Tabela 8.6

Stałe szybkości niektórych reakcji organicznych oraz stałe szybkości procesów dyfuzyjnych

Reakcje	K, $dm^3/(mol \cdot s)$	Charakterystyka procesów dyfuzyjnych		Przykład procesu dyfuzyjnego
		D, cm^2/s	k_D $dm^3/(mol \cdot s)$	
Zgaszenie fluorescencji	10^{10}	10^{-4}	10^{10}	-
Reakcje między rodnikami	10^9	10^{-5}	10^9	małe cząstki w wodzie
Reakcje między rodnikami	10^7	10^{-7}	10^7	makrocząsteczki w rozcieńczonym roztworze
Reakcje między rodnikami	10^5	10^{-9}	10^5	małe cząstki w żelach
Reakcje rodnika ze związkiem nienasyconym	10^3	10^{-11}	10^3	makrocząsteczki w stężonych roztworach lub stopach
Reakcje rodnika ze związkiem nienasyconym	10	10^{-13}	10	-
Reakcja rodnika ze związkiem nasyconym	10^{-1}	10^{-15}	10^{-1}	-
Typowe reakcje organiczne	10^{-3}	10^{-17}	10^{-3}	dyfuzja w ciałach stałych

dzenia procesu - w fazach jednorodnych będą one mniejsze od procesów w fazach niejednorodnych. Są to jednak zagadnienia nie wyjaśnione jeszcze do końca.

9. SPOSOBY PRZEPROWADZANIA POLIKONDENSACJI

W zależności od fazy, w jakiej proces polikondensacji może być przeprowadzany, rozróżnia się polikondensację:

1) w fazie gazowej,
2) w fazie stałej,
3) w stopie,
4) w fazie ciekłej (roztworze),
5) w fazie heterogenicznej.

9.1. POLIKONDENSACJA W FAZIE GAZOWEJ

Polikondensacja w fazie gazowej może przebiegać tylko do małych stopni przereagowania, gdyż temperatura wrzenia oligomerów jest wysoka i nastąpi ich wykroplenie z fazy gazowej. Dalsza reakcja przebiega więc w innej już fazie, np. stopie. Przechodzą tam też gazowe cząstki monomeru. Jest to więc proces w fazie heterogenicznej, przebiegający głównie na granicy fazy ciekłej i gazowej. W dalszych stadiach wzrostu łańcucha możliwe jest nawet przejście fazy ciekłej w stałą, wskutek np. nietopliwości wyższych frakcji. W każdym z tych trzech stadiów procesy dyfuzyjne będą odgrywały i inną rolę, największą w fazie stałej. W praktyce realizuje się ten typ polikondensacji najczęściej od razu dwufazowo, stosując rozpuszczalniki do rozpuszczania jednego z monomerów, potem oligomerów, a w końcu i polimeru. Jest to więc kombinacja reakcji w fazie gazowej i w roztworze. W takim układzie istotne są następujące kryteria doboru rozpuszczalnika:

a) bierność chemiczna wobec monomerów i ich związków,

b) ewentualna selektywność rozpuszczania monomeru i oligomeru w stosunku do polimeru (proces z wytrącaniem produktu),

c) odpowiednio wysokie napięcie powierzchniowe (tab. 9.1),

d) stopień oddziaływania rozpuszczalnika na szybkość rozpadu kompleksu przejściowego, np.:

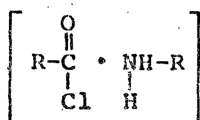


Tabela 9.1

Wpływ napięcia powierzchniowego na możliwość zastosowania polikondensacji w fazie gazowej

Rozpuszczalnik	Napięcie powierzchniowe (10^{-3} Pa) na granicy z		Możliwość realizacji
	gazem	wodą	
Woda	72	-	-
n-Oktan	21,8	50,8	+ +
p-Ksylen	28,4	36,4	+ +
Octan etylu	23,9	6,3	+ -
Aceton	23,7	0	- -
Glikol etylenowy	45,8	0	- -

W realizacji tej metody konieczny jest dobór warunków procesu, zapobiegających skraplaniu się monomeru przed wejściem w reakcję. Ponadto należy warunki dobrać tak, aby szybkość dyfuzji była większa od szybkości reakcji, a zwłaszcza reakcji ubocznych. Jeżeli bowiem w układzie: gazowy chlorek kwasu dwukarboksylowego-wodny roztwór dwuaminy, obok głównego procesu polikondensacji możliwe jest pojawienie się niepożądanych reakcji między wodą a monomerem [równ. (9.1)] lub oligomerem [równ. (9.2)] i w końcu między wydzielonym chlorowodorem a grupą aminową w polimerze lub monomerze [równ. 9.3)]:



$$ClCOR\text{-}COCl + 2\ HOH \longrightarrow HOCOR\text{-}COOH + 2\ HCl \qquad (9.1)$$



$$\sim R'\text{-}NHCOR\text{-}COCl + HOH \longrightarrow \sim R'\text{-}NHCORCOOH + HCl \qquad (9.2)$$



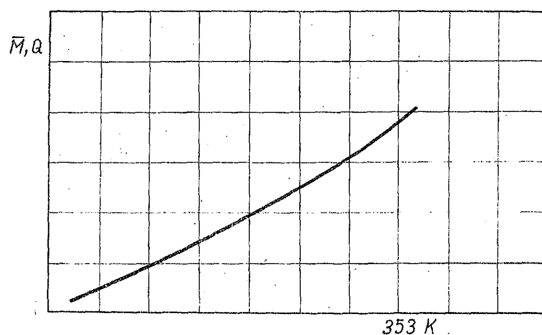
$$\sim NH_2 + HCl \longrightarrow \sim NH_3Cl \qquad (9.3)$$

to we wszystkich przypadkach nastąpi dezaktywacja grup funkcyjnych, a w niektórych urywanie wzrostu łańcucha.

Przebieg opisywanej polikondensacji jest więc specyficzny i w specjalny też sposób wpływają na niego parametry, a zwłaszcza temperatura, czas, stężenie monomeru, typ rozpuszczalnika.

Wpływ temperatury procesu na średnią masę cząsteczkową i wydajność jest dodatni. Ze wzrostem temperatury zwiększa się szybkość procesów dyfuzyjnych, a procesy odwrotne, w umiarkowanym zakresie tempe-

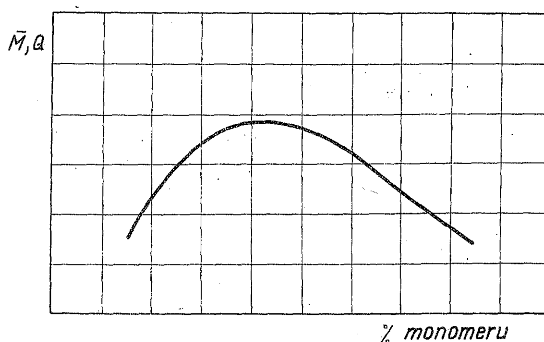
ratur, nie dochodzą do głosu. W efekcie ze wzrostem temperatury następuje wzrost $\bar{M}$ i wydajności Q (rys. 9.1).



Rys. 9.1. Zależność wydajności i masy cząsteczkowej polimeru od temperatury w polikondensacji w fazie gazowej

W określonym zakresie temperatury $\bar{M}$ i Q nie zależą od czasu procesu, gdyż czas polireakcji i wytrącenia polimeru jest krótszy od czasu kontaktu.

Stężenie monomeru gazowego w roztworze wykazuje maksimum, ze względu na dyfuzyjny charakter procesów (rys. 9.2).



Rys. 9.2. Wpływ stężenia monomeru gazowego na masę cząsteczkową i wydajność polimeryzacji

Zalety polimeryzacji w fazie gazowej są następujące:

1) proces przebiega szybciej niż w stopie,
2) można zastosować nawet polimery ulegające hydrolizie,
3) w procesie nie ma potrzeby stosowania fazy organicznej.

Główną wadą metody jest zawilgocenie polimeru i konieczność jego suszenia.

Zastosowanie najprostszego rozwiązania aparaturowego: barbotażu monomeru gazowego w roztworze drugiego monomeru, jest mało efektyw-

ne, ze względu na małą wydajność, rzędu 6 g/h. Najbardziej wydajne, bo 400 g/h, okazały się metody „w pianie". Typowe procesy otrzymywania polimerów metodą polikondensacji w fazie gazowej przedstawiono w tab. 9.2.

T a b e l a 9.2

Przykłady polimerów otrzymywanych metodą polikondensacji w fazie gazowej

Faza gazowa	Faza ciekła	Lepkość właściwa w metodzie gazowej	Lepkość właściwa w metodzie międzyfazowej dwóch cieczy
	1. Polioksyamidy		
Fluorek oksalilu	sześciometylenodwuamina	0,80	-
Dwuchlorek oksalilu	sześciometylenodwuamina	1,50	0,45
	p-fenylenodwuamina	2,12	0,42
	2. Fluorowane poliamidy		
Dwuchlorek kwasu perfluoroadypinowego	sześciometylenodwuamina	0,53	0,24
Podtlenek węgla	sześciometylenodwuamina	1,10	0,80
	3. Polimoczniki i politiomoczniki		
Fosgen	sześciometylenodwuamina	1,02	1,15
Tiofosgen	sześciometylenodwuamina	0,50	-
	4. Politioetery		
Oksalowy chlorek	tetrametylenoditiol	-	-

9.2. POLIKONDENSACJA W FAZIE STAŁEJ

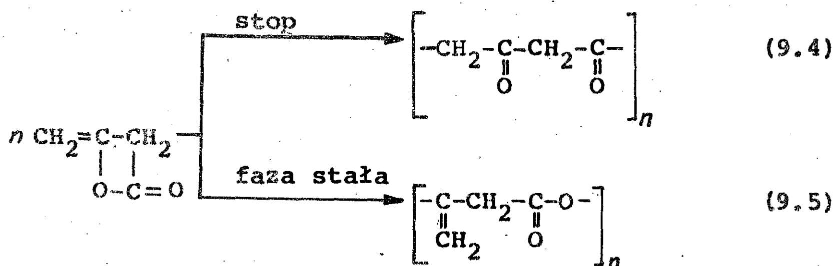
Jest to przypadek, kiedy monomery zmieszane z sobą reagują w temperaturach zapewniających występowanie fazy stałej w mieszaninie reakcyjnej. W zależności od stosowanej temperatury procesu rozróżnia się następujące układy.

1. Temperatura jest niższa od temperatury topnienia monomerów. W procesach tych najwyraźniej uwidocznia się wpływ struktury monomerów na przebieg polikondensacji.

2. Temperatura jest wyższa od temperatury topnienia monomerów, ale niższa od temperatury topnienia polimeru. W tym przypadku uwypukla się wpływ na proces struktury i konformacji oligomerów oraz struktury nadcząsteczkowej.

3. Temperatura jest niższa od temperatury topnienia całego układu.

W ten sposób możliwe jest otrzymywanie polimerów z monomerów lub oligomerów, a także sieciowanie polimerów, np. w czasie formowania. Przebiegające procesy są wybitnie wrażliwe na czynniki strukturalne, jak rozmiary cząstek czy wielkości kryształów. Defekty sieci krystalicznej mogą czasami działać katalizująco, lecz w innych przypadkach inhibitująco. Może też wystąpić wpływ typu sieci krystalicznej środowiska reakcji nawet na kierunek reakcji. Na przykład dwuketen w stopie tworzy poli-β-dwuketon [równ. (9.4)], natomiast w fazie stałej - poliester [równ. (9.5)]:



Reakcje w fazie stałej rozpoczynają się w temperaturach znacznie niższych od temperatury topnienia układu (tab. 9.3 i 9.4). Jednakże ze względu na specyfikę wskazane jest prowadzenie procesu możliwie najbliżej temperatury topnienia układu, gdyż monomery zyskują

Tabela 9.3

Temperatury topnienia i procesu polikondensacji w fazie stałej niektórych układów

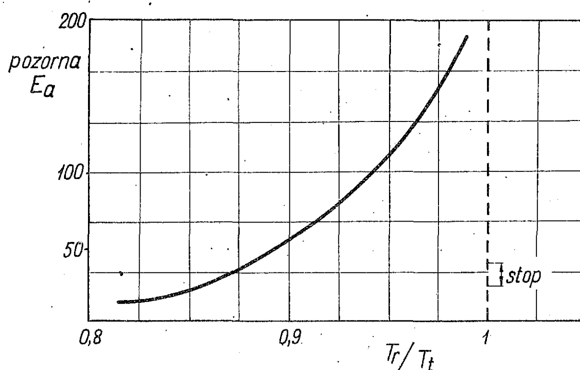
Monomery		Temperatura topnienia eutektyku, K	Temperatura reakcji, K
Bezwodnik bursztynowy T_t = 393 K	p-nitroanilina T_t = 421 K	387-366	363-408
Bezwodnik benzoilowy T_t = 315 K	p-nitroanilina T_t = 421 K	310-306	306-331

T a b e l a 9.4

Temperatury rozpoczęcia procesu polikondensacji w fazie stałej niektórych soli amin

Sól sześciometylenodwuaminy z kwasem	Temperatura, K		
	zapoczątkowania reakcji	topnienia	
		monomeru	polimeru
Tiodwuwalerianowym	425	444	-
Adypinowym	443	468	533
Tereftalowym	508	553	633

wówczas specjalną ruchliwość, zwłaszcza przy przemianach fazowych. Jest to również związane z obniżeniem się pozornej energii aktywacji układu (rys. 9.3), gdyż E_a fazy stałej jest znacznie większe od E_a fazy ciekłej (tab. 9.5).



Rys. 9.3. Zmiany pozornej energii aktywacji układu w zależności od stosunku temperatur T_r i T_t

T a b e l a 9.5

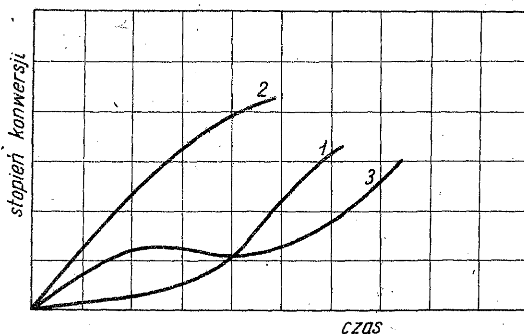
Energia aktywacji niektórych układów aminokwasów w stopie i w fazie stałej

Aminokwas	E_a (kJ/mol) w polikondensacji	
	w stopie	w fazie stałej
Enantowy	180	385
Pelargonowy	159	753
Undekanowy	-	251

Specyfika przebiegających reakcji polega także na tym, że w takim układzie procesy dyfuzyjne są tak powolne, iż nie limitują w ogóle całego procesu. Główne czynniki decydujące o szybkości procesu to szybkość pojawiania się zarodków nowej fazy oraz szybkość jej wzrostu w sieci krystalicznej wyjściowych reagentów.

W reakcji polikondensacji w fazie stałej najwygodniejsze jest stosowanie procesu homopolikondensacji. Nie występują wówczas problemy należytego wymieszania różnych monomerów. Jeśli używa się dwóch współmonomerów, często wytwarza się uprzednio ich związki wyjściowe, np. sole (tab. 9.4), a nawet oligomery.

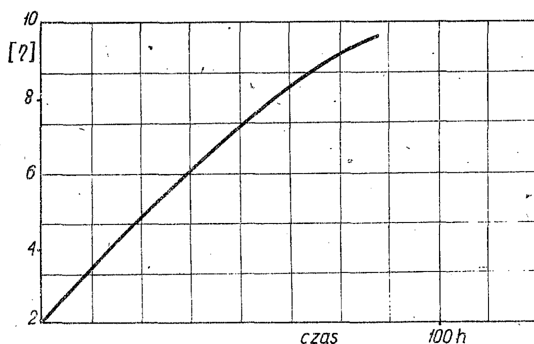
W zależności od roli poszczególnych parametrów, kształt kinetycznych krzywych procesu może zmieniać się jak na rys. 9.4. Krzywa *1* przedstawia przypadek, kiedy sumaryczna szybkość reakcji zależy od szybkości powstawania zarodków, z następnym ich szybkim wzrostem. Krzywe te wykazują występowanie efektu autokatalizy. Krzywa *3* odpowiada sytuacji, kiedy początkowo proces powstawania zarodków zachodzi bardzo powoli, a potem szybko (krzywa *2*). Wynika to stąd, że proces może przebiegać albo we wzajemnych roztworach monomerów, albo w stałych mieszaninach na granicach faz, na brzegach sieci krystalicznej.



Rys. 9.4. Typowe krzywe kinetyczne procesów chemicznych w fazie stałej

Stosunek molowy monomerów. Ze względu na znikomy wpływ procesów dyfuzyjnych na proces chemiczny, stopień polimeryzacji w małym stopniu zależy od nadmiaru jednego z monomerów. Możliwe jest obniżenie stopnia polimeryzacji przez domieszkę monofunkcyjnych monomerów, z reguły jednak uzyskuje się duże masy cząsteczkowe produktów. Szczególnie duże masy cząsteczkowe otrzymuje się przy polikondensacji oligomerów. W układzie tym wpływ sił międzycząstecz-

kowych, konformacji jest tak znaczny, że powstają polimery o wielkościach mas cząsteczkowych, jakie innymi metodami są w ogóle nieosiągalne (rys. 9.5).



Rys. 9.5. Przebieg polikondensacji w fazie stałej oligomeru akryloamidu w temp. 463 K

Wykres przedstawiony na rys. 9.5 uwidacznia, że nawet po 100 godzinach i osiągnięciu bardzo dużej masy cząsteczkowej proces nie zakańcza się. Takie procesy mogą być porównywane do przebiegających w warunkach naturalnych, np. w biosyntezie celulozy, kiedy również w fazie stałej, w powolnym przebiegu powstają polimery o bardzo dużych łańcuchach.

Wzrost temperatury przyspiesza przebieg procesu (rys. 9.3).

Sieciowanie w fazie stałej. Problem ten bardzo często występuje nawet w stosunku do układów otrzymanych „zwykłymi'' metodami. Często bowiem sieciowanie polimeru przeprowadza się w warunkach jego formowania, kiedy potrzeba trwałości nadanego kształtu nie pozwala na stapianie układu, a utwardzacze i utwardzane łańcuchy powinny być dokładnie połączone z sobą. Mogą to być też reakcje sieciowania polimerów zawierających grupy funkcyjne, jak np. żywice fenolowo-formaldehydowe typu rezolu. Procesy przebiegające w trakcie sieciowania są podobne do polikondensacji w fazie stałej i kierowane są tymi samymi parametrami. Jednakże po dostatecznie dużym usieciowaniu, praktycznie całego układu w jedną cząsteczkę, jej ruchliwość jest znikoma. Można wtedy wpływać jedynie na początkowe stadia sieciowania, np. przez dodatek plastyfikatorów, co przyspiesza proces, z racji polepszenia ruchliwości cząstek.

Mechanizm procesu. Procesy przebiegają powoli. Jeśli wzrost łańcucha przebiega w jednym krysztale, powstają homopolimery. Jeśli zaś kryształy dwu różnych monomerów są w kontakcie z so-

bą, to powstają typowe, regularne kopolikondensaty blokowe, a nawet statystyczne. Świadczy to o możliwości przechodzenia monomerów z jednego kryształu do drugiego. Produkty uboczne wydzielające się w czasie procesu mogą przyspieszać proces polikondensacji przez wytwarzanie nawet mikroilości fazy ciekłej w strefie reakcji. Uważa się, że strefy reakcji przebiegają z tego tytułu w fazie ciekłej, pomimo że temperatura reakcji jest niższa od temperatury topnienia układu. Sumaryczny efekt cieplny procesu jest ujemny, lecz wypływa to jedynie z niemożności pomiaru bezpośrednich wartości, które muszą być jednak dodatnie, jako że zmiany entropii w tak usztywnionych układach są małe i nawet $\Delta S > 0$, czyli do spełnienia równania:

$$\Delta F \leqslant \Delta H - T\Delta S \tag{9.6}$$

konieczne jest, aby $\Delta H < 0$.

Ostateczne poglądy na mechanizm tych procesów nie są jeszcze ustalone.

Proces jest stosowany w dużej skali, głównie do polikondensacji nietopliwych monomerów do nierozpuszczalnych i nietopliwych polimerów. Możliwe jest jednoczesne formowanie i sieciowanie produktu.

Do głównych zalet metody zalicza się nierozcieńczanie produktów rozcieńczalnikami oraz możliwość otrzymania polimerów o szczególnie dużych stopniach polimeryzacji. Stosunkowo prosta jest aparatura stosowana do tego celu. Możliwe jest prowadzenie procesu w fazie fluidalnej. Do wad sposobu można zaliczyć powolność przebiegu procesu, stosunkowo wysokie temperatury, zwiększające lotność monomerów, a także stosunkowo małe wydajności.

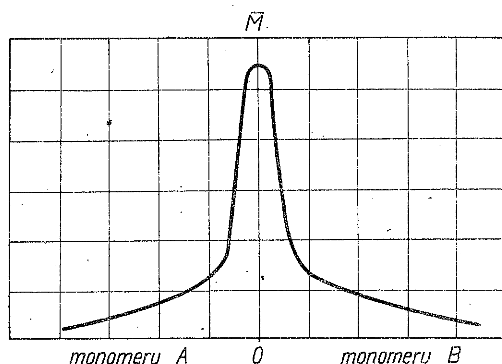
9.3. POLIKONDENSACJA W STOPIE

Jest to najpopularniejszy sposób prowadzenia polikondensacji. Realizuje się go przez załadowanie mieszaniny monomerów do reaktora (najczęściej ze stali kwasoodpornej) i długotrwałym, około 8-20 godzinnym ogrzewaniu w temperaturze przewyższającej o 10-20 K temperaturę topnienia mieszaniny reakcyjnej i produktów.

Wobec konieczności utrzymywania polimeru w wysokiej temperaturze (zazwyczaj powyżej 473 K), zabezpiecza się przed jego utlenieniem przez zastosowanie w procesie środowiska gazu obojętnego.

W celu możliwie jak największego przesunięcia równowagi, co między innymi uzależnione jest od dokładności usunięcia produktów ubocznych reakcji ze środowiska, w ostatnich fazach procesu często stosuje się próżnię.

Wpływ stosunków molowych monomerów. W polikondensacji w stopie występuje ścisła zależność przebiegu procesu, a zwłaszcza stopnia polimeryzacji produktu, od molowych stosunków monomerów. Najwyższe masy cząsteczkowe otrzymuje się jedynie w układach równoważnych ilości monomeru (rys. 9.6). Przy nadmiarze jednego ze składników powstają produkty o zdecydowanie mniejszych cząsteczkach.



Rys. 9.6. Wpływ równoważnikowych stosunków monomeru na średnią masę cząsteczkową polikondensatów otrzymanych metodą polikondensacji w stopie

Jest to zagadnienie o tyle ważne, że przy niedoborze jednego z monomerów, spowodowanym nieraz przypadkowymi przyczynami, można otrzymać produkt o zupełnie nieodpowiednich właściwościach. Z tego względu konieczne jest prowadzenie kontroli składu mieszaniny zarówno przed rozpoczęciem procesu, jak i w trakcie jego trwania. W miarę potrzeby można brakujące ilości monomeru uzupełniać w czasie reakcji.

Wpływ temperatury. Jest on bardzo istotny z dwóch względów:

a) zwiększenia szybkości osiągnięcia stanu równowagi,

b) zmiany stałej równowagi.

Polimery polikondensacyjne mają podobne wartości stałych równowagi (tab. 9.6) oraz energii aktywacji (tab. 9.7) jak analogiczne związki małocząsteczkowe. W związku z tym z zasady polimery otrzymane z monomerów będących homologami przereagowują do podobnych stopni polimeryzacji (tab. 9.8).

T a b e l a 9.6

Stałe równowagi polireakcji związków małocząsteczkowych w temp. 555 K

Reakcja	K
Poliestryfikacja kwasu tereftalowego glikolem	4,9
Estryfikacja kwasu benzoesowego glikolem	5,0

T a b e l a 9.7

Energia aktywacji niektórych procesów

Proces	E_a, kJ/mol
Sześciometylenodwuamina i kwas sebacynowy	100
Glikol butylowy i kwas bursztynowy	84
Glikol butylowy i kwas oksystearynowy	103
Glikol dekametylenowy i kwas adypinowy	50

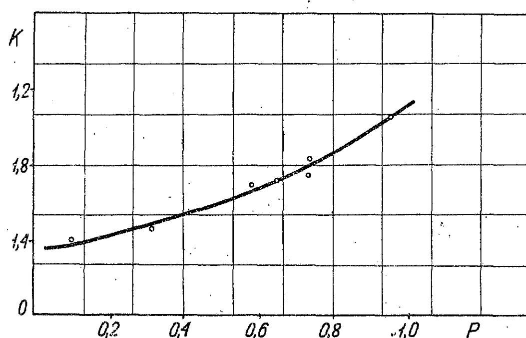
T a b e l a 9.8

Stopnie polikondensacji podobnych polimerów z heksanodiolu-1,6 i odpowiedniego kwasu

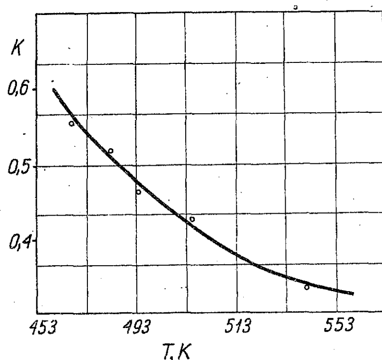
Kwas użyty jako monomer	Stopień polikondensacji
Bursztynowy	48
Adypinowy	44
Sebacynowy	49

Jednakże wartość stałej równowagi K ulega zmianom w czasie polikondensacji (rys. 9.7) oraz w zależności od temperatury (rys. 9.8).

Podwyższenie temperatury procesu jest celowe jedynie do zakresu termicznej wytrzymałości produktów. W przeciwnym razie wystąpią szkodliwe procesy uboczne destrukcji, przekształceń, a nawet sieciowania polimeru. W stopie mogą być realizowane procesy polikondensacji zarówno odwracalnej, jak i nieodwracalnej, z zachowaniem jednak ostrożności ze względu na konieczność opanowywania ewentualnych zbyt



Rys. 9.7. Zależność stałej równowagi od stopnia przereagowania polikondensatu na przykładzie bis-(2-oksyetylo)-tereftalanu



Rys. 9.8. Zależność stałej równowagi od temperatury polikondensatu na przykadzie bis-(2-oksyetylo)-tereftalanu

dużych szybkości. Konieczne jest przy tym dostatecznie sprawne odprowadzanie ze środowiska ciepła reakcji oraz produktów ubocznych.

Zaletami polikondensacji w stopie są głównie: możliwość otrzymania „czystego" polimeru bez innych dodatków oraz stosunkowo duża prostota technologii. Do wad zaś zalicza się konieczność stosowania wysokiej temperatury, próżni, a także długie czasy reakcji. Tą drogą możliwe jest otrzymywanie polimerów o temperaturze topnienia do 573 K.

9.4. POLIKONDENSACJA W ROZTWORZE

Polikondensację w roztworze prowadzi się przy użyciu rozpuszczalnika. Zależnie od rozpuszczalności składników w danym rozpuszczalniku rozróżnia się polikondensację w roztworze:

a) rzeczywistą, gdy rozpuszczalny jest monomer i polimer,

b) częściową, gdy rozpuszczalny jest tylko monomer, a polimer wytrąca się z roztworu, tak że następuje zatrzymanie procesu polikondensacji w normalnym trybie, a jego dalszy bieg możliwy jest na drodze dyfuzji monomerów, co zależy od pęcznienia monomeru.

Proces polikondensacji w roztworze ma szereg zalet w stosunku do polikondensacji w stopie, gdyż możliwe jest tą drogą:

a) łatwe odprowadzenie ciepła,

b) szybkie odprowadzenie produktów ubocznych na drodze destylacji azeotropowej,

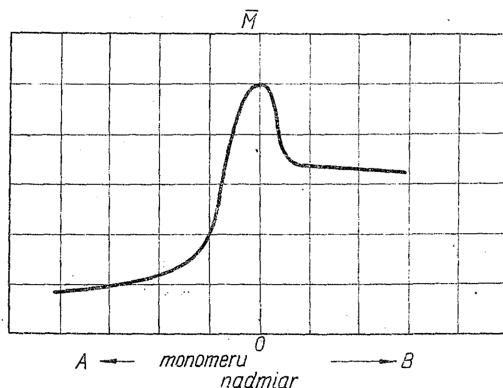
c) zwiększenie szybkości wzrostu łańcucha, ze względu na zmniejszenie lepkości,

d) zmniejszenie reakcji ubocznych.

Wobec tak licznych i zasadniczych zalet celowe jest stosowanie tego rozwiązania, jeżeli tylko inne metody, a zwłaszcza polikondensacja w stopie, są mniej korzystne.

Wadą sposobu jest przede wszystkim konieczność wydobywania produktu z roztworu.

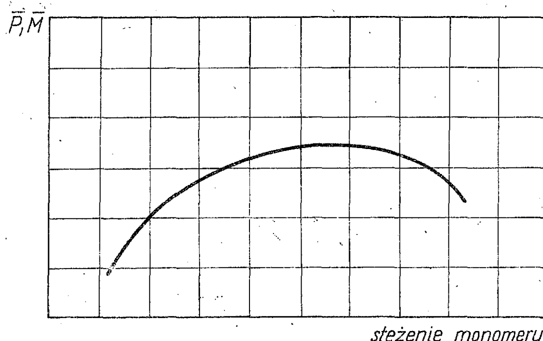
W reakcji w roztworze ważne jest przestrzeganie ścisłego utrzymania stosunków molowych monomerów. Nadmiar któregoś z nich powodu-



Rys. 9.9. Wpływ ilościowych stosunków monomerów na masę cząsteczkową polimeru w polikondensacji w roztworze

je obniżenie stopnia polimeryzacji (rys. 9.9). Niesymetryczność krzywej wynika z różnej skłonności obu monomerów do reakcji ubocznych.

Również stężenie monomeru wpływa w sposób ekstremalny na wartość stopnia polimeryzacji produktu (rys. 9.10), przy czym dla każdego zestawu monomerów i rozpuszczalników istnieje charakterystyczna



Rys. 9.10. Wpływ stężenia monomerów na średnią masę cząsteczkową polimeru w polikondensacji w roztworze

wartość optimum. Na przykład dla oksykwasów maksimum stopnia przereagowania uzyskuje się przy stężeniu około 20% mas.

Ogólnie zaś, ze wzrostem rozcieńczenia mieszaniny następuje wzrost polimolekularności masy produktów.

Dobór typu rozpuszczalnika do układu także ma ważne znaczenie. Nie powinny to być rozpuszczalniki reagujące ze składnikami mieszaniny. Bardzo istotna dla uzyskania wysokiego stopnia polimeryzacji jest rozpuszczalność produktu ubocznego w stosowanym rozpuszczalniku (tab. 9.9).

T a b e l a 9.9

Wpływ rozpuszczalności wody w rozpuszczalniku stanowiącym stadium reakcji na masę cząsteczkową

Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność wody w rozpuszczalniku	$\bar{M}$ polimeru
Dioksan	∞	0
Benzen	0,07	30 000
p-Ksylen	0	33 000

W reakcjach heterolitycznych uwidacznia się wpływ przenikalności dielektrycznej roztworu na wzrost średniej masy cząsteczkowej polimeru.

Technologiczne zalety polikondensacji w roztworze przedstawiono powyżej. Ogólnie jest to proces przebiegający w bardziej łagodnych warunkach niż w metodach opisanych poprzednio. Dzięki temu otrzymuje się polimery o mniejszych rozrzutach mas cząsteczkowych, co jest ważne dla polimerów sztywnych, w których wzrost małych frakcji po-

woduje wzrost kruchości polimeru. Także dielektryki powinny mieć węższe rozrzuty mas cząsteczkowych. Szybkie procesy polikondensacji mogą być realizowane w łatwy sposób, nawet metodami ciągłymi.

9.5. POLIKONDENSACJA W EMULSJI

Polikondensacja w emulsji również stanowi wygodną drogę realizacji procesów szczególnie trudnych. Możliwe są dwa warianty realizacji tego procesu:

a) gdy reakcja przebiega na powierzchni rozdziału dwóch faz,

b) gdy reakcja przebiega w jednej z faz, co jest znacznie rzadziej stosowane.

Pierwsza wersja jest najbardziej popularna. Realizuje się ją przez zemulgowanie jednego monomeru lub jego roztworu w drugim monomerze, a najczęściej w jego roztworze. Reakcja przebiega na granicy styku obu monomerów, jest to więc odmiana tzw. polikondensacji na granicy faz (patrz p. 9.6), ale górująca nad tamtą oddzieleniem procesów w fazach.

Układ reagujący musi być tak dobrany, aby współczynnik podziału monomeru wrażliwego na drugą fazę był możliwie najkorzystniejszy, czyli $K \longrightarrow \infty$:

$$K_1 = \frac{C_{org}}{C_{H_2O}} \tag{9.7}$$

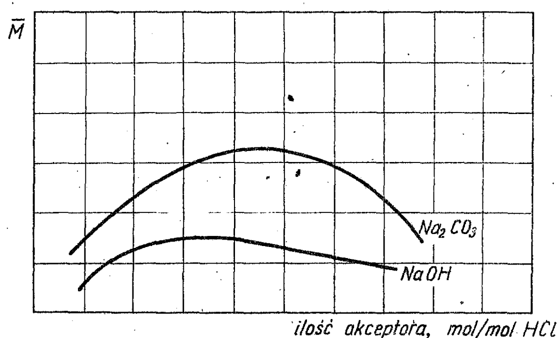
przy czym K_1 - współczynnik podziału, np. chlorku kwasowego, C_{org} i C_{H_2O} - jego stężenie w fazie organicznej i w wodzie.

Z kolei współczynnik podziału akceptora produktu ubocznego powinien zapewniać jego nierozpuszczalność w fazie organicznej, czyli $K \longrightarrow 0$.

W takich idealnych warunkach reakcje główne zachodziłyby w fazie organicznej, a uboczne - w fazie wodnej. W praktyce jednak takie warunki są nieosiągalne. Wartość K waha się w granicach 0,005-1,0.

Dla procesów tych ważny jest dobór odpowiedniego środka wiążącego produkt uboczny. Od typu bowiem i ilości akceptora zależy średnia masa cząsteczkowa produktu (rys. 9.11).

W układach emulsyjnych ważne jest dla osiągnięcia odpowiednio dużych mas cząsteczkowych dostateczne mieszanie składników. Można w ten sposób zwiększyć $\overline{M}$ polimeru nawet 10-krotnie.



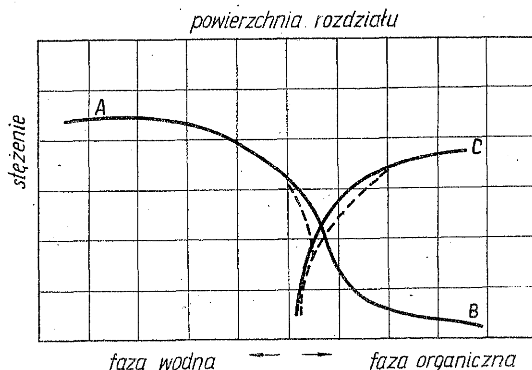
Rys. 9.11. Wpływ akceptora na średnią masę cząsteczkową polikondensatu emulsyjnego

9.6. POLIKONDENSACJA NA GRANICY FAZ

Polikondensacja na granicy faz polega na zetknięciu dwóch nie mieszających się roztworów monomerów. W jednym roztworze znajduje się monomer pierwszy, a w drugim - monomer drugi oraz akceptor ubocznych produktów reakcji. Najczęściej są to roztwory w rozpuszczalniku organicznym i wodnym. Na granicy zetknięcia dwóch roztworów następuje przereagowanie z sobą monomerów, a powstający oligomer wytrąca się z roztworu, zajmując miejsce pomiędzy dwiema powierzchniami cieczy, tak że dalsza reakcja przebiega w spęczniałej fazie stałej oligomeru i polimeru. Stwarza to możliwości, potwierdzane w praktyce, stereospecyficznego ukształtowania łączących się monomerów.

Wobec tego powstały polimer wprawdzie nie zawsze jest typowym związkiem stereospecyficznym (gdyż nie zawsze występują dostatecznie duże siły), jednak może odznaczać się co najmniej dużym stopniem zorientowania. Całemu układowi sprzyja wytworzenie na granicy faz określonych różnic potencjału. Czynniki te powodują nawet poważne zmiany w przebiegu reakcji w stosunku do sytuacji w fazie jednorodnej. Przejawia się to głównie zmianami wartości stałych równowagi, a także w podstawowym mechanizmie przebiegu procesu. Poszczególne monomery nie reagują z sobą, lecz następuje przyłączenie się ich do końca rosnącego łańcucha.

W procesie na granicy faz występuje zjawisko dominacji procesów dyfuzyjnych nad chemicznymi. Występuje to w każdym z etapów procesu,



Rys. 9.12. Rozkład stężenia monomerów w poszczególnych fazach w polikondensacji na granicy faz: *A* - aminy w fazie wodnej, *B* - aminy w fazie organicznej, *C* - chlorku kwasowego

czy to dyfuzji monomerów z fazy swoich roztworów, czy też dyfuzji monomeru do wytrącanego polimeru (rys. 9.12).

Sposób ten jest więc najbardziej przydatny do prowadzenia reakcji szybkich, jak np. chlorków kwasowych z alkoholanami lub aminami. Bardzo cenną cechą tego sposobu jest możliwość natychmiastowego odbioru wytworzonego polimeru z granicy faz, co stwarza możliwość realizacji procesu w trybie ciągłym, z ewentualnym jednoczesnym formowaniem. Proces polikondensacji na granicy faz może być podzielony na trzy podstawowe stadia:

1) zapoczątkowanie,
2) wzrost łańcucha,
3) zatrzymanie lub zerwanie łańcucha.

1. Zapoczątkowanie polimeryzacji polikondensacyjnej. Etap ten jest zwyczajnym rozpoczęciem reagowania z sobą monomerów bezpośrednio po zetknięciu, jako że mają one od razu aktywne, nie wymagające inicjowania grupy funkcyjne. Przedstawia się to na przykładzie powszechnie stosowanego procesu polikondensacji chlorków kwasowych, np. z aminami. Chlorek kwasowy z fazy toluenowej reaguje z dwuaminą z fazy wodnej:



$$Cl\text{-}CO\text{-}R\text{-}CO\text{-}Cl + NH_2\text{-}R'\text{-}NH_2 \longrightarrow HCl + Cl\text{-}CORCONH\text{-}R'\text{-}NH_2 \quad (9.8)$$

Powstały chlorowodór jest związywany przez akceptor rozpuszczony w fazie wodnej, np.:



$$HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl \quad (9.9)$$

2. Wzrost łańcucha. Do dimeru (9.8) przyłączają się na przemian następne cząsteczki monomerów, aż do wytworzenia na granicy faz żelu polimeru. Można zatem ten etap podzielić na dwa stadia:

a) początkowe, kiedy procesy biegną na granicy dwóch cieczy,

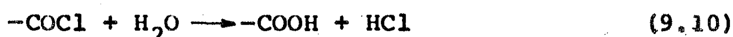
b) zasadnicze, kiedy procesy przebiegają w zorientowanej błonce polimeru między dwiema fazami ciekłymi.

3. Zatrzymanie lub zerwanie łańcucha. Zakończenie wzrostu łańcucha może nastąpić dwoma zasadniczymi sposobami:

1) przez wyczerpanie się dyfundującego monomeru,

2) przez dezaktywację grup funkcyjnych, co z kolei może nastąpić w następujących sytuacjach:

a) grupy funkcyjne chlorku kwasowego ulegają zmydlaniu:



$$-COCl + H_2O \longrightarrow -COOH + HCl \qquad (9.10)$$

b) grupy aminowe przechodzą w sole amoniowe, niereaktywne w tych warunkach:



$$\sim NH_2 + HCl \longrightarrow \sim \overset{+}{N}H_3Cl^- \qquad (9.11)$$

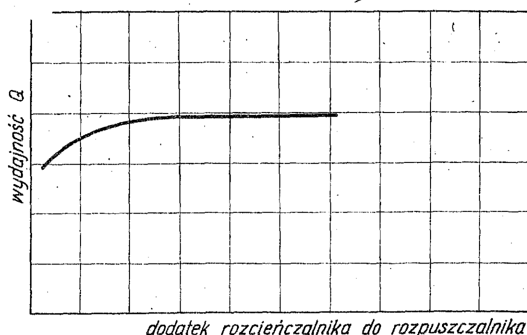
Konsekwencją powyższych reakcji może być:

a) zdezaktywowanie grup polimeru lub monomerów i wyeliminowanie ich z procesu,

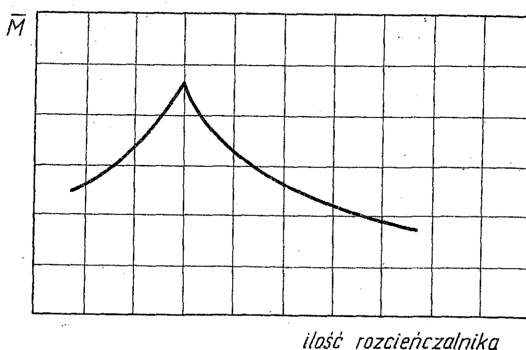
b) częściowe zdezaktywowanie grup funkcyjnych, np. do jednofunkcyjnych, przez co stają się one przyczynami blokady grup aktywnych polimeru i zrywania wzrostu łańcucha.

Otrzymane w ten sposób polimery odznaczają się dobrymi właściwościami, chociaż mają większą polidyspersyjność mas cząsteczkowych niż w polikondensacji w stopie. Konieczne jest więc ścisłe przestrzeganie warunków procesu oraz takie ich ustalenie, aby uzyskiwać produkty o potrzebnych aktualnie właściwościach. Jednym z ważniejszych parametrów procesu jest typ rozpuszczalników. Typ fazy organicznej wywiera zdecydowany wpływ na przebieg procesu. Powinien to być rozpuszczalnik nie mieszający się z wodą i nie rozpuszczający polimeru. Dobór typu rozpuszczalnika decyduje o intensywności przebiegu reakcji głównych i ubocznych, o szybkości wytrącania się oligomerów, a także o przenikalności monomerów przez błony polimeru. Przesądza również o adsorpcyjnej charakterystyce powierzchni rozdziału. Z tego zestawu widoczna jest decydująca rola właściwości rozpuszczalnika w kształtowaniu właściwości polimeru. Niektóre rozpuszczalniki będą więc wpływać na powstawanie produktów o dużych masach cząsteczkowych, inne zaś odwrotnie - o małych.

Dobre rezultaty można osiągnąć stosując mieszaninę rozpuszczalnika z rozcieńczalnikiem. Powoduje to pewne zwiększenie wydajności procesu (rys. 9.13), a także stopnia polimeryzacji.



Rys. 9.13. Wpływ ilości rozcieńczalnika na wydajność procesu



Rys. 9.14. Wpływ rozpuszczalności polimeru na średnią masę cząsteczkową

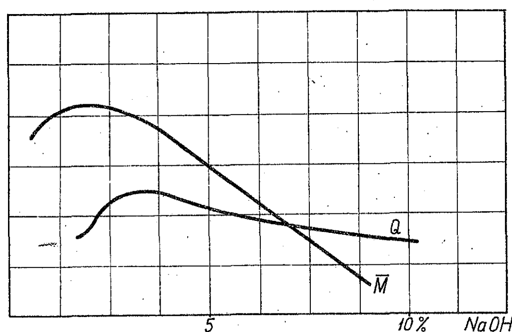
Jednakże wpływ ilości rozcieńczalnika na stopień polimeryzacji jest ekstremalny i w określonym, dla każdego układu optymalnym, stężeniu uzyskuje się maksymalne masy cząsteczkowe (rys. 9.14, tab. 9.10).

T a b e l a 9.10

Wpływ rozpuszczalności w fazie organicznej na masę cząsteczkową polimeru poliwęglanu

Faza organiczna	Rozpuszczalność polimeru, g/100 cm^3	$\bar{M}$
n-Heptan	-	28 600
n-Heptan + chlorek metylenu (7:3)	0,05	50 000
Czterochlorek węgla	0,06	58 000
Chlorek metylenu	33,30	73 000

Wpływ fazy wodnej jest również znaczny. Szczególnie ważne znaczenie dla uzyskania dużych mas cząsteczkowych ma pH fazy. Wpływa to na wydajność i stopień polimeryzacji produktu również ekstremalnie. Istnieją optymalne stężenia dla maksymalnych stopni polikondensacji (rys. 9.15).



Rys. 9.15. Wpływ stężenia NaOH na średnią masę cząsteczkową $\overline{M}$ i wydajność Q polikondensatu

Taki wpływ stężenia jonów wodorowych tłumaczy się ich oddziaływaniem na stałe szybkości hydrolizy chlorku kwasowego (k_2), blokowanie grupy aminowej (k_3) i reakcji głównej (k_1). Na podstawie wartości tych stałych można obliczyć średni stopień polimeryzacji polimeru przy założeniu, że $[K_w]$ oznacza stężenie chlorku kwasowego, $[A_m]$ - stężenie dwuaminy:

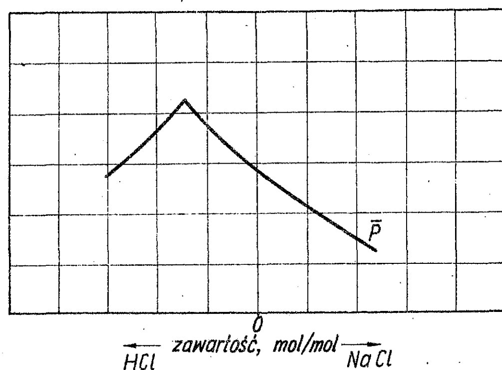
$$\overline{P} = \frac{2\, k_1 [K_w] [A_m]}{k_2[OH^-][K_w] + k_3 [A_m][H^+]} = \frac{v_w}{v_z} \qquad (9.12)$$

gdyż $\overline{P} = v_w / v_z$.

Ogólna charakterystyka zmian stopnia polikondensacji od pH wykazuje również ekstremum (rys. 9.16) w zakresie pewnej ilości wolnego kwasu, gdyż wtedy wskutek katalizy protonowej przyspiesza się reakcje główne (wzrost k_1), a wartość k_3 dla amin aromatycznych może zostać mała.

Ciekawe przy tym jest, że w tak typowo powierzchniowych procesach dodatek emulgatorów wcale nie polepsza przebiegu, lecz nawet przyczynia się do obniżenia zarówno wydajności procesu, jak i średniej masy cząsteczkowej produktu. Zjawisko to nie znalazło jeszcze ostatecznego wyjaśnienia.

Natomiast szybkość mieszania układu do pewnego zakresu zwiększa zarówno Q jak i $\overline{M}$ (tab. 9.11 i rys. 9.17).

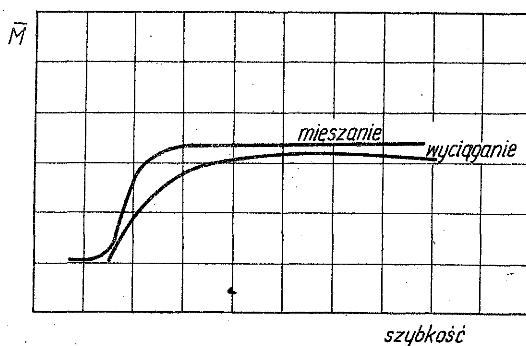


Rys. 9.16. Wpływ pH na stopień polikondensacji

Tabela 9.11

Wpływ szybkości mieszania na wydajność dla polikondensatu sześciometylenodwuaminy i kwasu sebacynowego

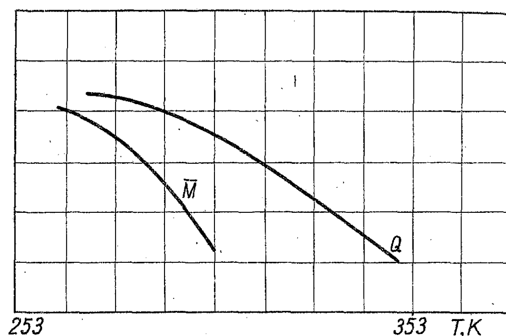
Szybkość mieszania, obr/min	Q
1 000	25
15 000	49



Rys. 9.17. Wpływ szybkości mieszania na średnią masę cząsteczkową $\overline{M}$ w polikondensacji na granicy faz

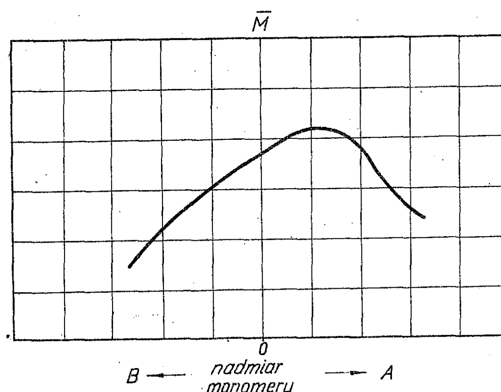
Charakterystyczny dla układu jest również wpływ temperatury, gdyż z jej wzrostem następuje obniżenie wydajności i masy cząsteczkowej polimeru (rys. 9.18).

Tłumaczy się to większym przyspieszeniem ze wzrostem temperatury procesów ubocznych niż głównego. Wielkość średniej masy cząsteczko-

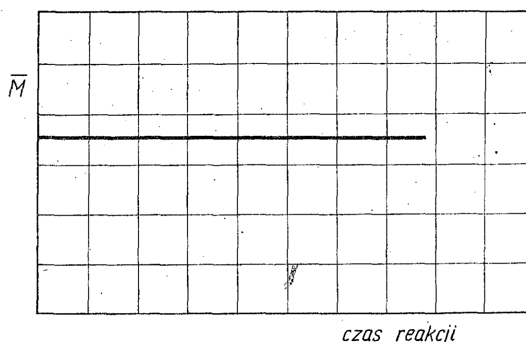


Rys. 9.18. Wpływ temperatury na wydajność Q i średnią masę cząsteczkową $\bar{M}$ polimeru w polikondensacji na granicy faz

wej polikondensatu, otrzymanego na granicy faz, zależy również od stosunków ilościowych monomerów, wyrażonych stężeniem roztworów (rys. 9.19).



Rys. 9.19. Wpływ równoważnikowych stosunków monomerów na średnią masę cząsteczkową polikondensatu



Rys. 9.20. Zależność średniej masy cząsteczkowej od czasu polikondensacji w procesie na granicy faz

Krzywa ta również wykazuje przesunięcie w kierunku nadmiaru jednego ze składników. Natomiast masa cząsteczkowa polimeru nie zależy od stosunków objętościowych faz ani od czasu reagowania (rys. 9.20) czy stopnia przereagowania.

T a b e l a 9.12

Wpływ warunków przeprowadzania polikondensacji międzyfazowej

Czynnik	Warunki	
	statyczne	dynamiczne
Wytrzymałość folii	bardzo ważna	nieistotna
Czystość reagentów	mało ważna	bardziej ważna
Szybkość procesu	duża	może być mała
Stosunki reagentów	ważne	ważne
Rozpuszczalnik organiczny	ściśle inertny	mniej ostre wymagania
Szybkość mieszania	-	możliwie duża

Polikondensacja międzyfazowa może być realizowana w warunkach statycznych lub dynamicznych, co wpływa na przebieg procesu i właściwości produktu (tab. 9.12).

T a b e l a 9.13

Klasy polimerów otrzymywanych metodą polikondensacji na granicy faz

Nazwa	Surowce wyjściowe	
	w fazie organicznej	w fazie wodnej
Poliamidy	chlorki kwasowe	dwuaminy
Polimoczniki	dwuizocyjanian fosgen	dwuaminy dwuaminy
Polisulfamidy	chlorek sulfonylu	dwuaminy
Poliuretany	chloromrówczany	dwuaminy
Poliestry	chlorki kwasowe	alkoholany
Poliepoksydy	dwufenole	epichlorohydryna
Fenolowo-formaldehydowe	fenol	formaldehyd
Polichelatowe	tetraketony	sole metali

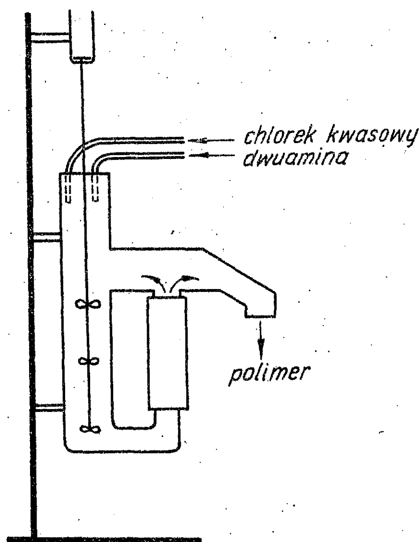
Jak widać z tabeli 9.13, można w ten sposób otrzymać liczne polimery. Warunki otrzymywania produktów są w zasadzie bardziej wygodne niż w polikondensacji w stopie (tab. 9.14).

Tabela 9.14

Porównanie warunków polikondensacji międzyfazowej i w stopie

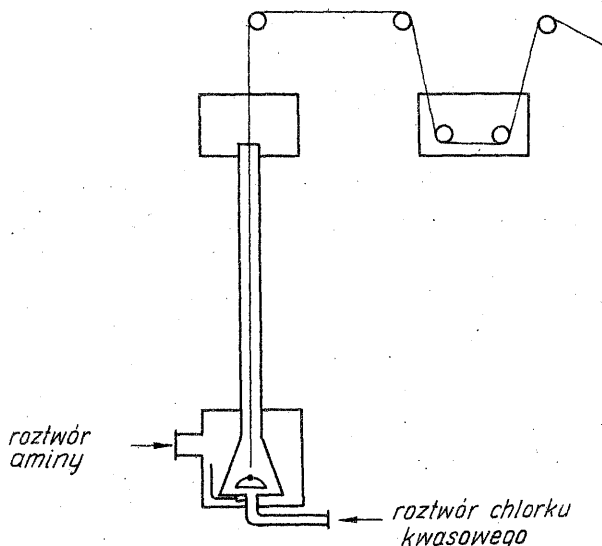
Warunek	Polikondensacja	
	międzyfazowa	w stopie
<u>Monomery</u>		
Czystość	średnia	wysoka
Równomolowość	bez znaczenia	ważna
Termostabilność	bez znaczenia	ważna
<u>Warunki</u>		
Czas	kilka minut	kilka godzin
Temperatura	273-313 K	>473 K
Ciśnienie	atomosferyczne	podwyższone oraz próżnia
Aparatura	prosta, otwarta	specjalna, zamknięta
Wydajność	od małej do wysokiej	wysoka

W konkluzji można ocenić sposób polikondensacji międzyfazowej jako bardzo wygodny. Zaletami jego są: duża szybkość procesu, nis-



Rys. 9.21. Laboratoryjny aparat do ciągłej polikondensacji na granicy faz

kie temperatury i ciśnienie, możliwość syntezowania nawet wysokotopliwych polimerów. Natomiast do głównych wad procesu można zaliczyć konieczność stosowania monomerów o specjalnie dużej reaktywności, konieczność operowania dużymi objętościami roztworów, a także regeneracji rozpuszczalników organicznych.



Rys. 9.22. Schemat ciągłego formowania włókna w procesie polikondensacji na granicy faz

Interesujące są też rozwiązania aparaturowe, umożliwiające prowadzenie procesu z jednoczesnym odprowadzeniem ciągłym produktu (rys. 9.21), a nawet z jednoczesnym formowaniem polimeru, np. we włókno (rys. 9.22).

9.7. KOPOLIMERYZACJA POLIKONDENSACYJNA

Kopolimeryzacja polikondensacyjna zwana inaczej współkondensacją lub kokondensacją, jest procesem, w którym występuje większa ilość tego samego typu monomeru, np. chlorek kwasowy sebacynowy i adypinowy z sześciometylenodwuaminą.

W reakcji kopolimeryzacji w stopie lub roztworze taka mieszanina stworzy kopolimery, w których udział komonomerów będzie bardzo przypadkowy, zależny od ich stosunków ilościowych i reaktywności. Największe jednak możliwości są w powstawaniu homopolikondensatów lub układów blokowych. W polikondensacji na granicy faz, kiedy nie

jest tak istotny wpływ równoważnikowych stosunków monomerów, powstają typowe kokondensaty. Skład ich jest opisywany równaniem:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \left(\frac{C_B}{C_{B_0}}\right)^r \qquad (9.13)$$

w którym C_A i C_{A_0} oraz C_B i C_{B_0} - stężenia monomerów po reakcji i przed reakcją, $r = k_1/k_2$ - współczynnik kokondensacji, k_1 i k_2 - stałe szybkości reagowania poszczególnych monomerów.

10. POLIMERYZACJA MIGRACYJNA - STOPNIOWA

Jest to odmiana klasy polireakcji, których mechanizm polega na przegrupowaniu atomu lub grupy atomów między monomerami (lub wewnątrz), tak że zwolnione wartościowości służą do wytworzenia polimeru bez wydzielania produktów ubocznych:



W procesie tym nie występują wolne rodniki lub jony, ani nie wydzielają się produkty uboczne. Jest to więc proces pośredni między polimeryzacją łańcuchową a polikondensacją. Ten typ polimeryzacji jest znacznie rozwinięty i wiele ważnych grup polimerów otrzymuje się w ten sposób. Są to np. poliizocyjaniany, poliepoksydy, poliamidy. Przez polimeryzację migracyjną polimery mogą być syntezowane lub modyfikowane, np. przez szczepienie. Możliwe jest również otrzymywanie kopolimerów addycyjnych. Często do zapoczątkowania polimeryzacji addycyjnej konieczne jest uprzednie przyłączenie do pierwszej cząstki monomeru jakiegoś związku:



co dopiero wytwarza ruchliwy układ i powoduje zapoczątkowanie łańcucha. Jest to więc zjawisko aktywacji cząsteczki monomeru; stąd związki takie nazywa się a k t y w a t o r a m i. Inne monomery od razu mają w swym składzie ruchliwe ugrupowania atomów i nie wymagają aktywowania dla rozpoczęcia polimeryzacji addycyjnej.

Można więc i w tym przypadku wydzielić w procesie trzy zasadnicze stadia:

1) zapoczątkowanie z ewentualnym zaktywowaniem,
2) wzrost łańcucha,
3) zakończenie wzrostu łańcucha przez zerwanie lub zatrzymanie.

Wzrost łańcucha odbywa się według kolejno powtarzających się aktów migracji atomów i przyłączania monomerów. Może to być homo- lub heteropolimeryzacja addycyjna. W heteropolimeryzacji ważnym

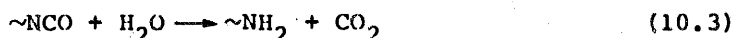
czynnikiem jest między innymi stosunek równoważnikowy monomerów, od którego zależna jest wielkość masy cząsteczkowej produktu. Widoczne to jest na rys. 9.21 w polimeryzacji poliuretanów.

Zakończenie wzrostu łańcucha może odbyć się:

a) przez zatrzymanie reagowania grup końcowych,

b) przez wyczerpanie grup końcowych, przez ich rozkład albo przez ich zablokowanie monomerami jednofunkcyjnymi.

Rozkład grup funkcyjnych możliwy jest pod działaniem różnych domieszek. Na przykład grupy izocyjanowe pod działaniem wody rozkładają się z wydzieleniem dwutlenku węgla i wytworzeniem grupy aminowej:



$$\sim NCO + H_2O \longrightarrow \sim NH_2 + CO_2 \qquad (10.3)$$

Grupa ta może następnie reagować z innymi grupami izocyjanowymi, doprowadzając do przestrzennego usieciowania:



$$\sim NH_2 + OCN\sim \longrightarrow \sim NHCONH\sim \qquad (10.4)$$

Jak widać, ważnym problemem jest czystość środowiska reakcji, a także dobór odpowiednich związków, które mogłyby być celowo wykorzystane do:

a) blokowania grup końcowych - stabilizowania masy cząsteczkowej, a więc i lepkości produktu,

b) sieciowania lub modyfikowania polimeru.

10.1. TYPY POLIREAKCJI MIGRACYJNYCH

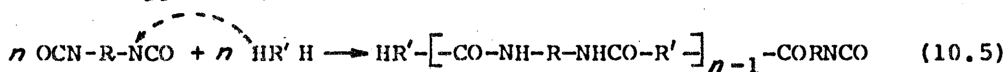
Ze stosunkowo dużej grupy opracowanych metod polimeryzacji addycyjnej, w których liczne problemy nie zostały jeszcze do końca wyjaśnione, można wydzielić następujące grupy:

1) układy monomerów, w których występuje migracja wodoru,

2) układy z innymi ruchliwymi grupami.

Pierwszą ilustrują następujące przykłady polimeryzacji:

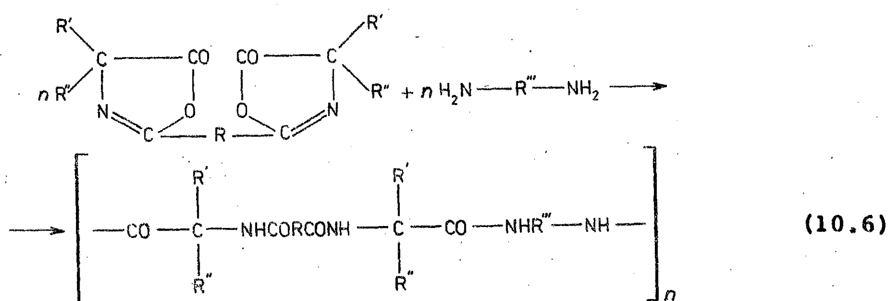
a) izocyjanianów:



$$n\, OCN\text{-}R\text{-}NCO + n\, HR'H \longrightarrow HR'\text{-}[\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R\text{-}NHCO\text{-}R'\text{-}]_{n-1}\text{-}CORNCO \qquad (10.5)$$

w których HR'H to np. aminy, alkohole itp.,

b) dwuoksazolanów np. z aminami, prowadzące do powstania poliamidów:



(10.6)

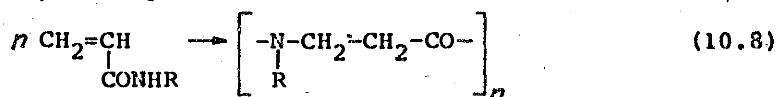
c) podtlenku węgla np. z aminami:



$$n\ O{=}C{=}C{=}C{=}O + n\ H_2N{-}R{-}NH_2 \longrightarrow [-COCH_2CONHRNH-]_n \quad (10.7)$$

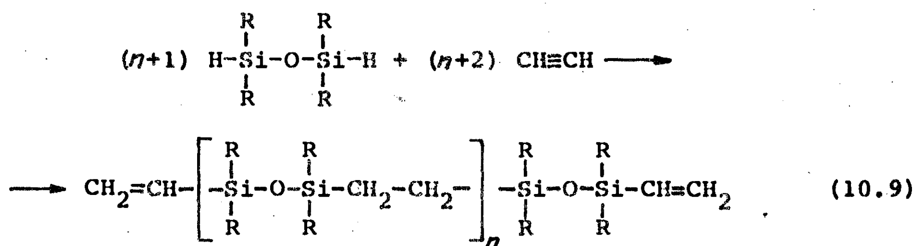
Z równania (10.7) widać, że migracja wodoru może przebiegać nie tylko do atomów azotu, ale i węgla;

d) N-podstawionych akryloamidów:



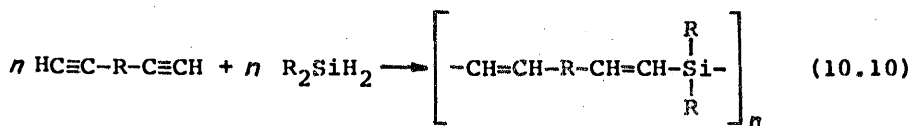
(10.8)

e) wodorków metali, jak krzem, bor, cyna itp., z monomerami jednoalkinowymi:



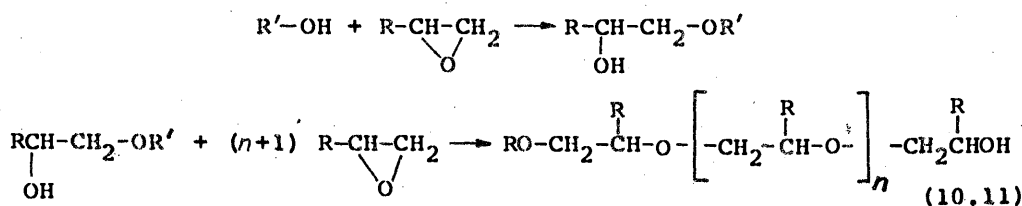
(10.9)

f) wodorków metali z monomerami dwualkinowymi:



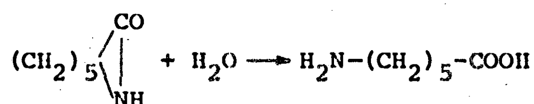
(10.10)

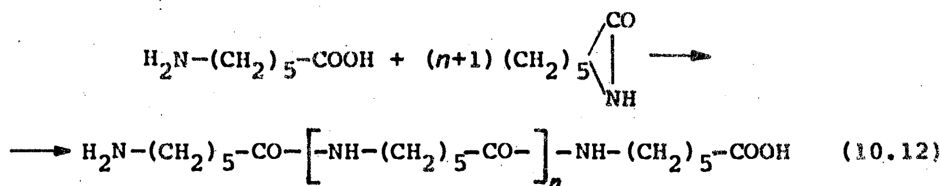
g) epoksydów aktywowanych:



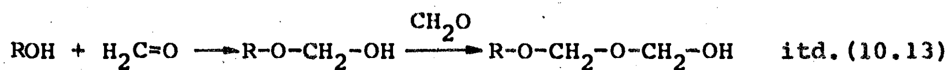
(10.11)

h) aktywowanego ω-kaprolaktamu:

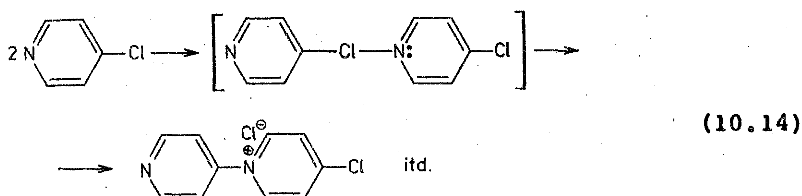




i) związków karbonylowych z alkoholami:



j) w polimeryzacji „oniowej":



11. REAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

11.1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

Związki wielkocząsteczkowe mogą ulegać przemianom chemicznym. Takie zjawisko nazywane jest często *chemiczną modyfikacją*, gdyż na drodze chemicznej następuje zmiana właściwości wyjściowego związku, przy zamierzonym celu - oczywiście w kierunku ich polepszenia lub ukierunkowania. Modyfikacja chemiczna makrocząsteczek jest więc technologicznym elementem szerszej dziedziny, jaką jest reaktywność związków wielkocząsteczkowych.

Reaktywność związków wielkocząsteczkowych polega na jedno- lub wielocząsteczkowej przemianie określonych ugrupowań, stanowiących mniej lub więcej powtarzalny element makrocząsteczki. Tak więc może to być np. reakcja wiązania podwójnego, występującego tylko na jednym końcu łańcucha, jak w polietylenie:



$$\sim CH_2-CH_2-CH=CH_2 \qquad (11.1)$$

lub w każdym merze, jak w polibutadienie:



$$\sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \qquad (11.2)$$

W pierwszym przypadku określona reakcja chemiczna, np. bromowanie, będzie przebiegać w danym statystycznym łańcuchu tylko jednokrotnie. Cały więc proces będzie sprowadzał się do tego, aby wszystkie pozostałe łańcuchy polimeru przereagowały w taki sam sposób. Znacznie bardziej skomplikowaną sytuację stanowi przypadek drugi. Pojawia się tutaj nowy zespół utrudnień, polegający na tym, aby w danym łańcuchu związku wielkocząsteczkowego wszystkie wiązania podwójne w kolejnych merach przereagowały w taki sam sposób, a także aby ten cykl reakcji powtórzył się tak samo w pozostałych łańcuchach. W tym przypadku określona reakcja powtarza się wielokrotnie zarówno wzdłuż łańcucha, jak i wśród różnych łańcuchów. Stąd też pojawia się podwójne pojęcie *stopnia przereagowania* - w zrozumieniu

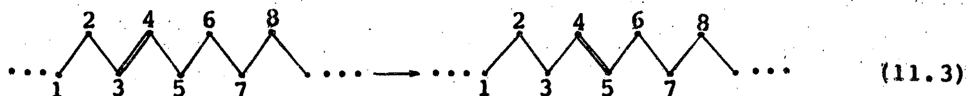
przemiany wszystkich wybranych grup funkcyjnych w jednej makrocząsteczce oraz we wszystkich makrocząsteczkach.

Przereagowanie wszystkich potencjalnych grup funkcyjnych poszczególnych łańcuchów zdarza się stosunkowo rzadko. Stąd też kolejne nowe pojęcie niejednorodności: cząsteczkowej oraz kompozycyjnej. N i e j e d n o r o d n o ś ć   c z ą s t e c z k o w a polega nie tylko na różnym stopniu wykorzystania potencjalnych grup funkcyjnych, ale i częstotliwości ich przemiany. Na przykład dwie próbki chlorowanego polietylenu mogą różnić się bądź ogólną zawartością chloru (np. 30 lub 56%), bądź też przy tej samej jego zawartości, częstotliwością i miejscem jego występowania w łańcuchu. Z kolei w przypadku występowania takich różnic pomiędzy łańcuchami całego zbioru makrocząsteczek, mamy do czynienia ze zjawiskiem n i e j e d n o r o d n o ś c i   k o m p o z y c y j n e j.

Istotne też jest właściwe rozumienie pojęcia potencjalnej grupy funkcyjnej. Zależy ona nie tylko od składu związku wielkocząsteczkowego, ale i od przewidywanych warunków reakcji, a także i od jej typu. I tak w wymienionym polibutadienie w jednych warunkach będzie reagować wiązanie podwójne, a w innych atom wodoru w położeniu α. W pierwszym więc przypadku grupą funkcyjną polibutadienu będzie wiązanie podwójne, w drugim zaś - atomy wodoru w położeniu α. Trzeba też uwzględnić zmienność reaktywności związku wielkocząsteczkowego w miarę reagowania jego kolejnych grup funkcyjnych.

Z punktu widzenia sposobu reagowania związku wielkocząsteczkowego istotne jest, czy cały proces rozwija się w łańcuchu bez udziału innych związków, czy też z ich udziałem, oraz czy są to związki mało- czy też wielkocząsteczkowe, zwłaszcza ze względu na różnice w ruchliwości tych dwóch grup związków. Stąd też rozróżnia się następujące reakcje związków wielkocząsteczkowych:

1) jednocząsteczkowe, jak izomeryzacja:



(11.3)

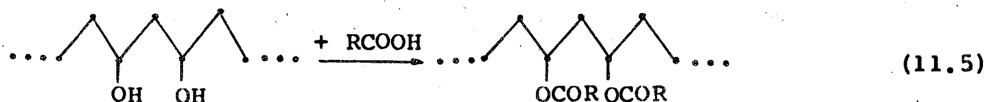
migracja ugrupowań lub wiązań, odszczepienie, cyklizacja, depolimeryzacja, destrukcja, degradacja:



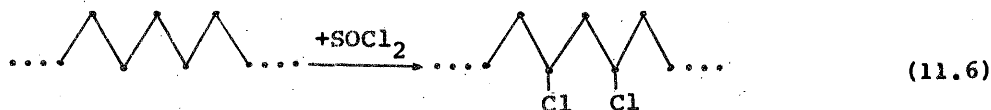
(11.4)

2) wielkocząsteczkowe z udziałem związku małocząsteczkowego, w kierunku:

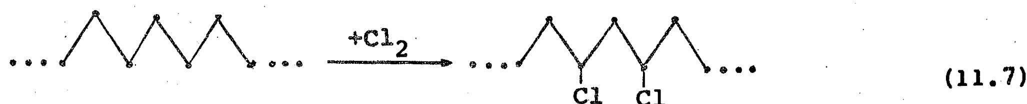
a) blokowania istniejących ugrupowań



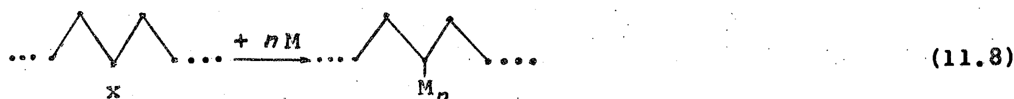
b) wymiany istniejących ugrupowań



c) wprowadzenia nowych ugrupowań

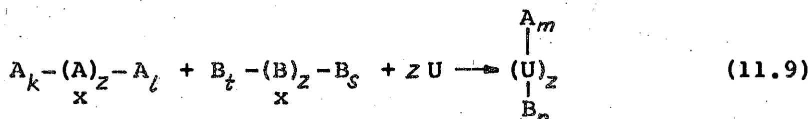


d) szczepienia łańcuchów z monomeru



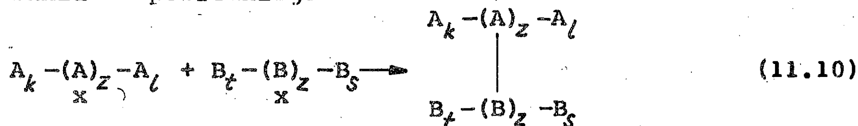
(gdzie x oznacza aktywność funkcyjną),

e) sieciowania pośredniego za pomocą tzw. utwardzaczy

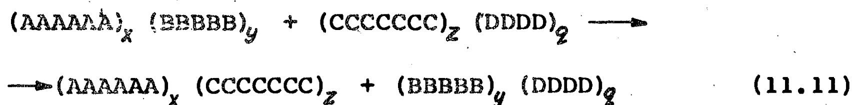


3) wielocząsteczkowe z udziałem związku wielkocząsteczkowego, w kierunku:

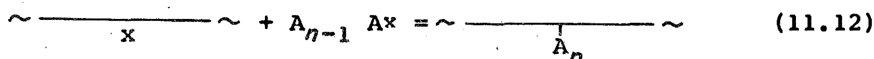
a) sieciowania bezpośredniego



b) skrzyżowania łańcucha



c) szczepienia łańcuchów wielkocząsteczkowych



Jak widać, reakcje związków wielkocząsteczkowych są bardzo różnorodne, co prowadzi do dalszego wzbogacenia liczby potencjalnie możliwych do wykorzystania ich pochodnych. Także i starzenie, zużycie się związków wielkocząsteczkowych jest związane

z określonymi procesami chemicznymi, jakie przebiegają pod wpływem agresywnych czynników chemicznych, mechanicznych i innych. Toteż znajomość mechanizmu takich przemian umożliwia planową modyfikację właściwości tych związków, ich celowe stosowanie w wybranych środowiskach agresywnych, a także właściwą ich stabilizację i zabezpieczenie. Są to więc dwa bardzo ważne czynniki określające wagę problemu. Nie mniej istotnym aspektem tego zagadnienia jest możliwość koncentrowania się w produkcji na polimerach najtańszych, a jednocześnie dających się różnicować przez późniejszą modyfikację. W praktyce prawie 60-75% światowej produkcji polimerów zajmują tzw. polimery wielkotonażowe, których jest dosłownie kilka, jak polietyleny, polipropylen, polichlorek winylu, polistyren.

Na zakończenie należy zwrócić uwagę na jeszcze jedną charakterystyczną cechę procesów chemicznych związków wielkocząsteczkowych. Otóż można przyjąć za zasadę, iż zazwyczaj reakcjom zasadniczym towarzyszą reakcje nie przewidziane i często niepotrzebne, takie jak reakcje:

1) pierwotne, wyprzedzające przekształcenia związków wielkocząsteczkowych,

2) wtórne, wynikające z dalszego reagowania powstałych ugrupowań związków wielkocząsteczkowych,

3) uboczne, prowadzące w innych kierunkach niż zamierzone.

Z tego powodu, przy nieumiejętnym przeprowadzeniu modyfikacji chemicznej związków wielkocząsteczkowych można w ogóle nie otrzymać zamierzonego produktu, a w najlepszym przypadku otrzymywać produkty o niepowtarzalnym składzie i właściwościach.

11.2. PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O REAKTYWNOŚCI ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

Reaktywność związków wielkocząsteczkowych może być rozpatrywana w dwóch płaszczyznach. Czy określone reakcje przebiegają w taki sam sposób, jak w znanych już procesach związków małocząsteczkowych, a jeśli tak - to czy szybkość realizowania jest również podobna. W zasadzie wszystkie reakcje związków małocząsteczkowych mają swoje odpowiedniki w procesach makrocząsteczek. Natomiast są dosyć liczne grupy procesów, które są specyficzne tylko dla makrocząsteczek i nie występują wśród związków małocząsteczkowych. Należą do nich łańcu-

chowe degradacje, depolimeryzacje i inne. Natomiast pozostałe procesy przebiegają podobnie, jednak przy zachowaniu określonych warunków. Opisał je Alfrey. Do podstawowych warunków typowego reagowania należą:

1) reagowanie związku wielkocząsteczkowego ze związkiem małocząsteczkowym,

2) w jednym akcie reakcji uczestniczenie tylko jednej grupy funkcyjnej związku wielkocząsteczkowego,

3) przebieg procesu we wszystkich stadiach w fazie jednorodnej.

Przy zachowaniu tych warunków istnieje największe prawdopodobieństwo przebiegu określonej reakcji analogicznie jak w związkach małocząsteczkowych. Jest to tym bardziej możliwe z tego powodu, że mniejsza ruchliwość reagentów wskutek specyficznie dużej makrolepkości związków wielkocząsteczkowych jest rekompensowana powolniejszym oddalaniem się ich od siebie. Tym samym zwiększa się czas ich wzajemnego kontaktu.

Nie wszystkie reakcje związków wielkocząsteczkowych przebiegają w analogiczny sposób i z analogiczną szybkością jak reakcje związków małocząsteczkowych. Można je więc podzielić na:

1) analogiczne,

2) szybsze lub wolniejsze, a nawet przemienne,

3) o odmiennym mechanizmie.

Jest to spowodowane takimi czynnikami, jak:

a) specyficzny wpływ grup sąsiednich na grupę reagującą,

b) specyficzna fizyczna niedostępność tej grupy,

c) podatność układu na inne reakcje niż przebiegająca.

Badania tych czynników są opisane w pracach Smetsa, Morawetza, Skorwooda, Plate'a i Sikorskiego.

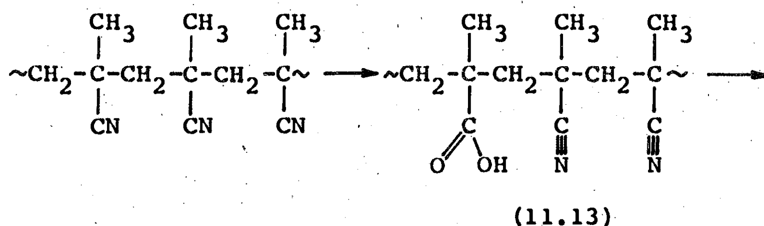
11.3. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA SPECYFICZNĄ REAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

Wpływ efektów konfiguracyjnych. Konfiguracja makrocząsteczek w znacznym stopniu może wpływać na przebieg reakcji polimeru. Szczególnie istotną jest możliwość specyficznego wpływu sąsiadujących grup funkcyjnych na reakcję danej grupy. Występują tutaj co najmniej trzy kombinacje możliwości, w zależności od stopnia przemiany otoczenia reagującej grupy funkcyjnej związku wielkocząsteczkowego:

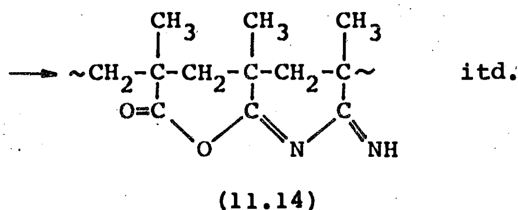


W zależności więc od stopnia oddziaływania pomiędzy grupami: reagującą i nieprzereagowaną - jedną lub dwiema a także przereagowanymi z najbliższego otoczenia, obserwowana reakcja może ulegać zmianom. Stąd też poszczególne stałe szybkości, k_0, k_1 i k_2, różnią się nieraz znacznie między sobą.

Ilustruje to przykład hydrolizy polimetakrylonitrylu. W pierwszym etapie w wyniku hydrolizy powstaje pewna ilość produktów hydrolizy - grup karboksylowych [wzór (11.13)]. Jednakże w określonych warunkach, w dalszym etapie przebiegnie szybsza reakcja, inna niż rozpoczęta, a mianowicie katalizowana przez grupę karboksylową łańcuchowa cyklizacja grup cyjanowych [wzór (11.14)]:

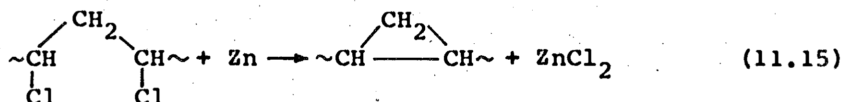


(11.13)

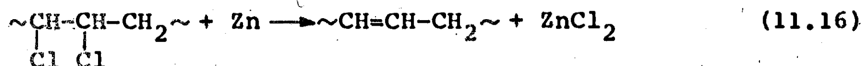


(11.14)

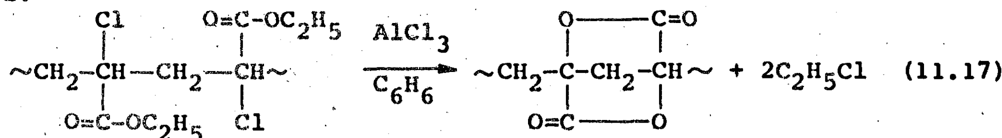
Przykładem wpływu innego typu izomerii związków wielkocząsteczkowych na ich reaktywność jest np. izomeria położeniowa w polichlorku winylu. Wskutek znanych nieprawidłowości w reagowaniu monomeru ,,głowa do głowy'' zamiast ,,głowa do ogona'', w łańcuchu takiego polimeru atomy chloru występują nie tylko w układach normalnych 1,3, ale także 1,2. Takie układy różnią się już między sobą reaktywnością, czego jaskrawą ilustracją jest reakcja z cynkiem metalicznym. W przypadku układów 1,3 następuje wewnętrzna cyklizacja łańcucha, prowadząca do struktur policyklopropanu:



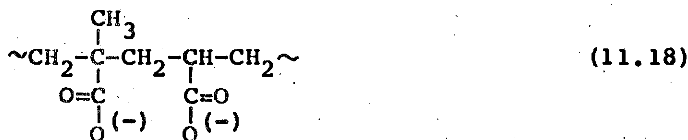
natomiast układy 1,2 tworzą w tych warunkach wiązanie podwójne:



W końcu należy wymienić możliwości „przechwytywania" substratu przez tzw. „czułe" miejsca związku wielkocząsteczkowego, przez co reagują one przed innymi grupami. Na przykład atomy wodoru w położeniu sąsiednim do wiązania podwójnego są o około $5 \cdot 10^3$ bardziej reaktywne od pozostałych atomów wodoru. To samo można powiedzieć i o innych grupach funkcyjnych. Tak więc wiązania podwójne w środku łańcucha są bardziej reaktywne od pozostałych. Inny przykład stanowi polichloroakrylan etylu, który ulega reakcji wewnętrznej cyklizacji:



<u>Wpływ efektów konformacyjnych.</u> Jest to ważny czynnik rzutujący na reaktywność związków wielkocząsteczkowych, ze względu na różną dostępność grup w różnych konformacjach łańcucha, zarówno dla czynnika reagującego, jak też i grup sąsiednich. Konformacje wyprostowane i skłębione są tego krańcowym przykładem. Efekty takie mogą być też wywołane siłami elektrostatycznego oddziaływania makrocząsteczek:



co może zmieniać się w miarę zmian stopnia konwersji grup funkcyjnych. Tym samym może następować przechodzenie makrocząsteczki do konformacji bardziej lub mniej wygodnej. Tym samym może ulegać odpowiednim zmianom szybkość prowadzonej reakcji.

<u>Wpływ efektów nadmolekularnych.</u> W zagadnieniu tym mieszczą się różne efekty, wpływające na zwiększenie lub zmniejszenie reaktywności grup funkcyjnych związków wielkocząsteczkowych. Zmiany stopnia agregacji czy asocjacji związków wielkocząsteczkowych pociągają za sobą zmiany fizycznej dostępności grup funkcyjnych. Istotny też wpływ ma fakt wchodzenia tych grup w wiązania wewnątrz- lub międzycząsteczkowe drugiego rodzaju. Oddziaływania te wpływają przede wszystkim na kompozycyjną niejednorodność produktu.

Bardzo ważna jest trzeciorzędowa struktura polimeru. Obszary krystaliczne są znacznie mniej reaktywne niż bezpostaciowe. Znane są przykłady reagowania w ten sposób celulozy. R. T. Sikorski wykazał, że przy chlorowaniu w 70% krystalicznego polipropylenu, w temperaturach umiarkowanych, poniżej temperatury topnienia fazy krystalicznej, chlorowaniu ulegają wyłącznie obszary bezpostaciowe, natomiast po stopieniu fazy krystalicznej chloruje się cały polimer.

Wpływ lokalnego stężenia reagentów. Makrocząsteczka w roztworze może być rozpatrywana jako swojego rodzaju „molekularny reaktor", który będąc zarodkiem nowej fazy, selektywnie sorbuje na sobie związki mieszanin wieloskładnikowych. Sorbowana warstwa może mieć inne właściwości, np. gęstość, stopień asocjacji, czas relaksacji obrotów. Powoduje to radykalne zmiany szybkości, a często i kierunku reakcji polimeru.

11.4. ASPEKTY TECHNOLOGICZNE

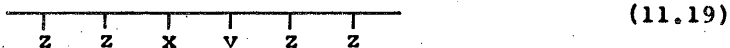
Jak już wspomniano, z podatności związków wielkocząsteczkowych na procesy chemiczne wynikają dwa zasadnicze skutki o szerokim znaczeniu technologicznym:

a) możliwość świadomej modyfikacji chemicznej,

b) procesy starzenia.

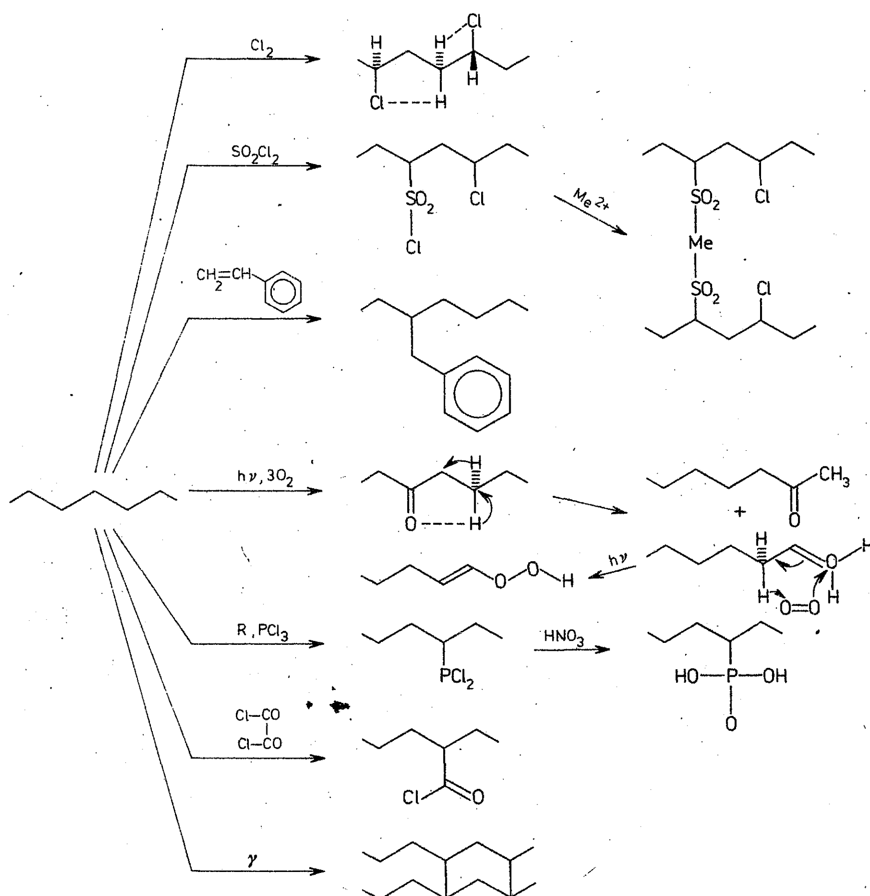
Możliwość świadomej modyfikacji chemicznej otwiera wręcz niezmierzone drogi zmian składu, a tym samym właściwości związków wielkocząsteczkowych. Z jednego polimeru, np. PE, można otrzymać wiele pochodnych zawierających nowe ugrupowania lub atomy fluorowca, grupy sulfonowe, karbonylowe itp. (rys. 11.1).

Bardzo ważnym momentem, który winien być brany pod uwagę, jest niemożność doprowadzenia określonych reakcji polimeru do końca. Jeśli więc w polimerze zostanie przeprowadzonych kilka reakcji, np. zmiany grupy x na y, a y na z, to w końcowym produkcie będą występowały obok przeważających ilości grup z pewne ilości grup y, a nawet i x. Otrzymane produkty są więc skomplikowanymi kopolimerami:



(11.19)

których właściwości są określane stosunkiem i rozmieszczeniem poszczególnych ugrupowań. Trzeba też uwzględniać reakcje wtórne i uboczne.



Rys. 11.1. Zespół modyfikacji PE

Cele modyfikacji chemicznej związków wielkocząsteczkowych są bardzo rozległe, a zwłaszcza:

a) nadanie nowych właściwości technicznych,

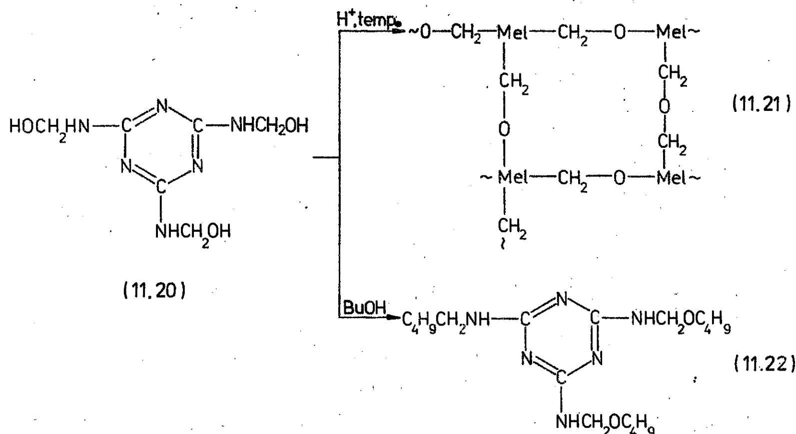
b) wprowadzenie zmian strukturalnych,

c) możliwość otrzymania polimeru z pominięciem monomeru i jego polimeryzacji,

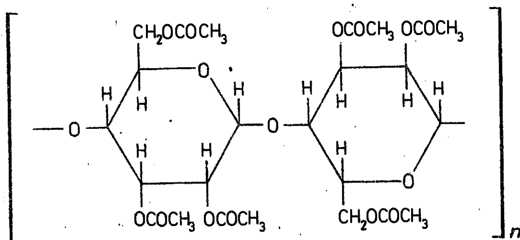
d) możliwość pośrednictwa wprowadzanych grup do dalszej modyfikacji chemicznej.

Nowe właściwości nadaje się związkom wielkocząsteczkowym przez wprowadzenie nowych grup, eliminację lub zablokowanie starych. Może to prowadzić do zmiany rozpuszczalności polimeru. Na przykład żywica melaminowo-formaldehydowa [tzw. trójmetylolomelamina, wzór (11.20)] jest rozpuszczalna w wodzie, usieciowana staje się nieroz-

puszczalna [wzór (11.21)], a zeteryfikowana butanolem jest rozpuszczalna w węglowodorach [wzór (11.22)]. Produkt eteryfikacji jest ponadto znacznie bardziej elastyczny od żywicy niemodyfikowanej, a po usieciowaniu ma mniej gęstą siatkę, co dla określonych celów jest korzystne:

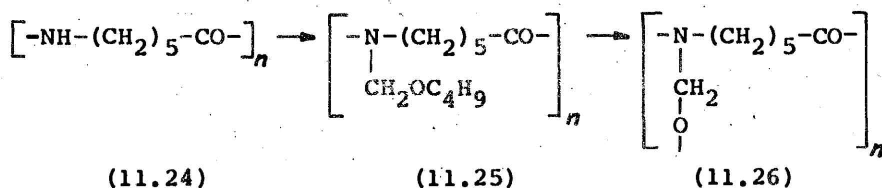


Podobnie przedstawia się problem reagowania celulozy z odpowiednim podstawnikiem, np. bezwodnikiem kwasu octowego. Wskutek zablokowania grup hydroksylowych celulozy uzyskuje ona rozpuszczalność, gdyż zostały wyeliminowane możliwości tworzenia licznych mostków wodorowych między łańcuchami polimeru. Sześcioacetylocellobioza - mer trójacetylocelulozy - ma wzór:



(11.23)

Wprowadzenie do polimeru bocznych łańcuchów w znaczny sposób może zmienić jego strukturę, a nawet stan fizyczny. Na przykład Poliamid-6 [wzór (11.24)] - polimer o temperaturze topnienia ponad 500 K - jest związkiem krystalicznym. Przereagowanie tego polimeru z acetalem butylowym formaldehydu prowadzi do powstania produktu o konsystencji gęstej cieczy [wzór (11.25)], a następne usieciowanie zmienia produkt w nietopliwe ciało stałe [wzór (11.26)]:



11.5. NIEKTÓRE PROCESY JEDNOSTKOWE

11.5.1. Fluorowcowanie

Jedną z podstawowych reakcji chemicznych w chemii organicznej jest fluorowcowanie. Nie mniejsze znaczenie ma ono również w chemii związków wielkocząsteczkowych. Jest to ważne przede wszystkim ze względów poznawczych, gdyż na ich podstawie możliwe jest poznanie ogólnej reaktywności polimerów, a także opisanie nowych procesów chemicznych i nowych związków. Równie ważne jest znaczenie technologiczne tej grupy związków, gdyż obecność fluorowca w cząsteczce związku wielkocząsteczkowego zapewnia takie cechy, jak odporność chemiczną, niepalność, specyficzną rozpuszczalność.

Chlorowanie związków wielkocząsteczkowych może być prowadzone w fazie stałej, w zawiesinie i roztworze. W fazie stałej proces przebiega bez udziału obcych dodatków i rozcieńczenia, ale ze względu na trudności dyfuzyjne w większym stopniu na powierzchni niż w głębszych warstwach fazy. Dobrze nadaje się do powierzchniowej modyfikacji polimeru. Chlorowanie w zawiesinie jest bardziej efektywne niż w fazie skondensowanej. Kiedy zaś fazę rozpraszającą stanowi woda, uzyskuje się dodatkowe efekty w postaci większej taniości, niepalności i nietoksyczności w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi.

Zaletą stosowania roztworów rzeczywistych jest molekularne rozdrobnienie makrocząsteczek i łatwiejsza dostępność potencjalnych ugrupowań reaktywnych. Wadą jest stosowanie rozpuszczalników organicznych, małe stężenie mieszaniny reagującej, rzędu 2-10% (w zależności od lepkości), konieczność wyboru niereaktywnych z fluorowcami rozpuszczalników, a także kłopotliwe wydzielanie produktu. Często odmienne jest też położenie fluorowca w łańcuchu niż w reakcjach heterogenicznych.

Jako czynniki fluorowcujące najczęściej używane są wolne halogeny, głównie chlor i brom. Dobre rezultaty, zwłaszcza w selektyw-

ności procesu i dobrej szybkości, uzyskali Rabek, Sikorski i inni stosując chlorek sulfurylu, N-bromoimid kwasu bursztynowego. Tokarzewski prowadził utleniające chlorowanie polimerów do mieszanych produktów, tj. hydroksychlorowych pochodnych polibutadienu. Sikorski rozwinął z kolei chlorobromowanie polimerów.

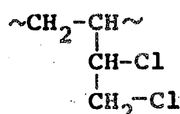
Procesy fluorowcowania mogą być podzielone w zależności zarówno od typu fluorowca, jak i sposobu reagowania związku wielkocząsteczkowego. Można rozróżnić związki:

a) mające ugrupowanie zdolne do reagowania z fluorowcem bez inicjowania,

b) wymagające inicjowania.

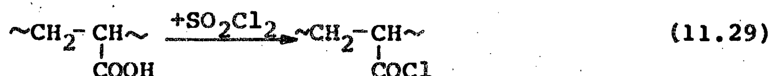
Do pierwszej grupy należą związki wielkocząsteczkowe zawierające wiązania podwójne między atomami węgla, grupy hydroksylowe, karboksylowe itp. Technicznie najważniejsze są związki nienasycone. Badając chlorowanie tych związków chlorkiem sulfurylu Sikorski wykazał selektywne reagowanie wyłącznie na drodze addycji i to zarówno w łańcuchu głównym [wzór (11.27)] jak i w bocznym [wzór (11.28)]:





(11.27) (11.28)

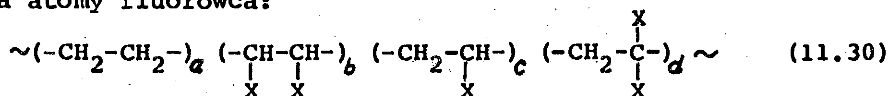
a nawet w kopolimerach ze styrenem; natomiast z etylenem, przy odpowiednich nadmiarach nasyconego monomeru, addycji towarzyszy, w warunkach inicjowania, również substytucja chloru do reszt etylenowych. Wskazuje to na dalekosiężny negatywny wpływ atomów chloru w łańcuchu na inne ugrupowania. Równie ważne technicznie są reakcje otrzymywania polichlorków kwasowych:



Do drugiej grupy związków wielkocząsteczkowych należą: polietylen (reakcje chlorowania prowadzili w Polsce: Wielopolski, Sikorski, Puszyński), poliizobutylen (Sikorski), polistyren, kwas poliakrylowy.

W chlorowanym polietylenie wykorzystywanych jest do podstawienia około 50% atomów wodoru. Jednakże ze względu na wpływ sąsiedniej grupy, atomy chloru, a według Sikorskiego i Gabrysia również i bromu, nie są rozmieszczone symetrycznie i proporcjonalnie wzdłuż łańcucha.

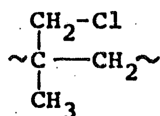
W ten sposób produkt jest skomplikowanym kopolimerem, w którym występują grupy metylowe nieprzereagowane, grupy chlorometylenowe izolowane i wicynalne, a także kilka procent atomów węgla zawierających dwa atomy fluorowca:



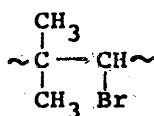
(11.30)

gdzie b i $c \gg a \gg d$, X - atomy Cl lub Br.

Według Sikorskiego poliizobutylen chlorowany za pomocą SO_2Cl_2 ma przede wszystkim podstawione atomy wodoru przy pierwszorzędowych atomach węgla [obok, pochodzących z ubocznych reakcji, drugo- i trzeciorzędowych, wzór (11.31)], a bromowany - drugorzędowe [wzór (11.32)]:

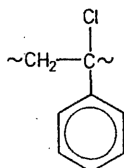


(11.31)



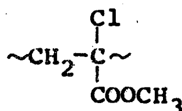
(11.32)

W polistyrenie, w procesach rodnikowych, atom chloru znajduje się w położeniu α:



(11.33)

W specjalnych warunkach możliwe też jest chlorowanie pierścieni. Chlorowany poliakrylan metylu ma wzór:



(11.34)

Interesujące są procesy pośredniego chlorowania, jak np. chlorometylowanie.

Istotnym czynnikiem w opisie tych procesów jest występowanie reakcji towarzyszących, jak degradacja, i wtórnych, jak dehydrochlorogenacje, usieciowanie (Sikorski). Stąd konieczność precyzyjnego selektywnego przeprowadzenia takich procesów, aby uzyskać produkty o znaczeniu technicznym. Stąd też wynika konieczność dogłębnej znajomości mechanizmów tych procesów.

11.5.2. Usieciowanie

Jednym z najważniejszych procesów jest sieciowanie polimerów. Prowadzi ono do generalnej zmiany właściwości, głównie fizycznych i wytrzymałościowych.

Istotnym elementem decydującym o właściwościach produktu jest:

a) gęstość sieciowania łańcuchów, czyli częstotliwość wytworzenia wiązań poprzecznych,

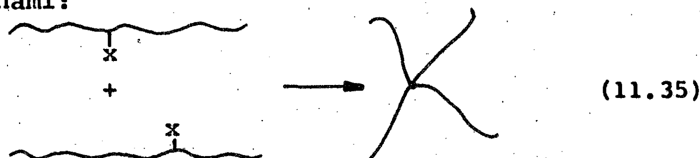
b) budowa mostków sieciujących.

Sieciowanie może być prowadzone w procesach:

a) homosieciowania,

b) heterosieciowania.

W homosieciowaniu reagują grupy funkcyjne polimeru bezpośrednio między różnymi łańcuchami:



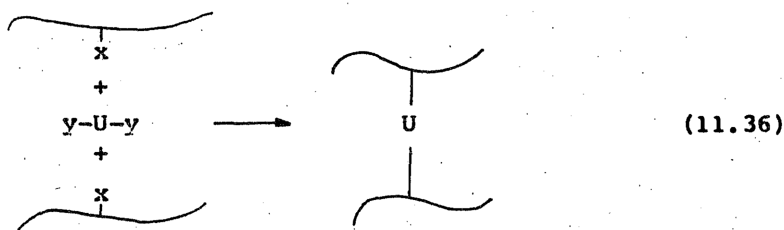
(11.35)

Tak zwane węzły łańcucha znajdują się na bezpośrednim styku kilku łańcuchów w miejscach ich przereagowania.

Do tej grupy należą np. reakcje rodnikowego sieciowania polietylenu czy chlorowanego polietylenu, a także usieciowanie rezoli fenolowych i innych polimerów zawierających odpowiednie aktywności. Takie sieciowanie może też występować jako uciążliwy proces uboczny czy wtórny nawet w polimeryzacji. Najczęściej znajduje się warunki, w których unika się usieciowania przed przetworzeniem polimeru.

Tego typu usieciowanie często w technice wywołuje się na drodze napromieniowania świetlnego, promieniami γ lub wiązką elektronów.

W drugiej grupie sposobów sieciowanie polimeru następuje za pośrednictwem innego, wielofunkcyjnego związku małocząsteczkowego, zdolnego do reagowania z polimerem:



(11.36)

Takie związki w technologii nazywa się u t w a r d z a c z a m i. Od budowy środka sieciującego, typu i liczby grup funkcyjnych oraz od ilości użytej w sieciowaniu, zależy sposób, zwłaszcza gęstość usieciowania, a także właściwości produktu. Przykładem jest stoso-

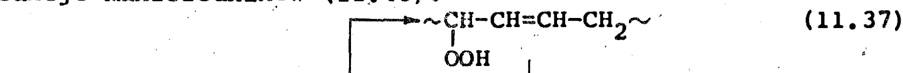
wanie (Sikorski) chlorowanych utwardzaczy nienasyconych poliestrów, umożliwiających poprawienie również odporności produktów na ogień.

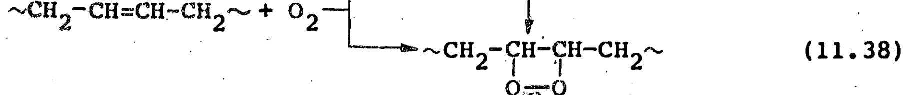
Powszechnie w świecie jest wykorzystywane usieciowanie za pomocą tlenu. Jest to szczególnie interesujące w procesach autooksydacji oligomerów i polimerów zawierających odpowiednio dużo wiązań podwójnych, z wykorzystaniem tlenu z powietrza. Proces przebiega przez wiele stadiów:

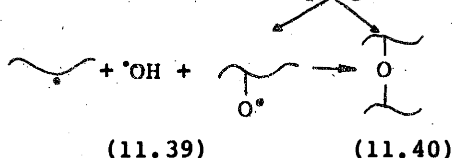
a) wytworzenie wodoronadtlenków (11.37) i nadtlenków (11.38),

b) ich rozkład do rodników (11.39),

c) reakcje makrorodników (11.40):







(11.39) (11.40)

Takie utwardzanie stosowane jest w wyrobach olejowych, w związkach wielkocząsteczkowych modyfikowanych nienasyconymi kwasami, jak poliestry, żywice epoksydowe itp. (patrz odpowiednie rozdziały o takich żywicach).

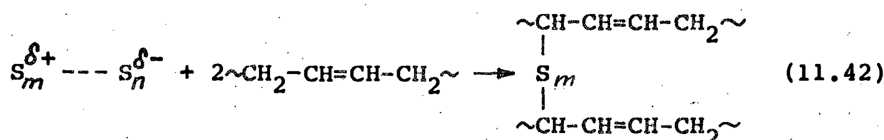
Nie mniej ważną grupę stanowi sieciowanie żywic poliestrowych styrenem czy akrylanami, a także sieciowanie kauczuków, zwane wulkanizacją. Wulkanizacja kauczuków siarką jest powszechnie stosowaną metodą otrzymywania gumy. Proces ten jest również skomplikowany i wielostopniowy. W ogólnych zarysach polega on na:

a) przekształceniu polisiarki do odmian bardziej reaktywnych i dających trwalsze mostki



$$S_8 \longrightarrow S_m^{\delta+} --- S_n^{\delta-} \qquad (11.41)$$

b) połączeniu dwóch łańcuchów mostkami



$$S_m^{\delta+} --- S_n^{\delta-} + 2\sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \longrightarrow \quad (11.42)$$

W procesach tych współuczestniczą dodawane specjalne przyspieszacze i aktywatory, jak np. benzotriazole oraz tlenek cynku.

Z licznych, rozpowszechnionych w technice procesów sieciowania, niektóre opisane są w części technologicznej. Na koniec należy podkreślić, że z technicznego punktu widzenia istotne jest jeszcze, czy w procesie sieciowania wydzielają się produkty uboczne oraz jak je można usunąć z gotowego tworzywa. Stanowi to często poważną niedogodność, której nie mają procesy sieciowania na drodze addycji (np. wiązań podwójnych, grup izocyjanowych do hydroksylowych itp.). Ze względów głównie przetwórczych bardzo istotne jest, czy występuje skurcz tworzywa. Oczywiście najlepsze pod tym względem są tworzywa sieciujące z możliwie najmniejszym skurczem (np. niektóre żywice epoksydowe).

11.5.3. Starzenie związków wielkocząsteczkowych

Jednym z najważniejszych kryteriów oceny związków wielkocząsteczkowych jest ich zdolność do reakcji destrukcyjnych. Warunki zachodzenia tych procesów wyznaczają bowiem granice stosowalności związków wielkocząsteczkowych.

Rozkład związków wielkocząsteczkowych przebiega w wyniku reakcji chemicznych jednocząsteczkowych bądź wielocząsteczkowych. Szczególnie istotne są tutaj takie czynniki niszczące, jak:

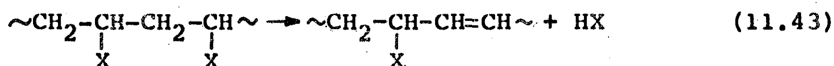
a) energia - zwłaszcza cieplna, promienista (patrz inicjowanie polimeryzacji rodnikowej),

b) utlenienie - zwłaszcza w procesie fotolizy UV,

c) chemiczne czynniki agresywne.

Rozkład ten może przebiegać różnymi drogami, od których nadaje się nazwy:

1) destrukcja - gdy następuje nieregularny rozpad związków wielkocząsteczkowych m.in. do produktów małocząsteczkowych



$$\sim CH_2-\underset{X}{CH}-CH_2-\underset{X}{CH}\sim \longrightarrow \sim CH_2-\underset{X}{CH}-CH{=}CH\sim + HX \qquad (11.43)$$

2) degradacja - przypadkowe zmniejszenie masy cząsteczkowej



$$A_m \longrightarrow A_{m/x} + A_{m/y} \qquad (11.44)$$

przy czym $x + y = 1$,

3) depolimeryzacja - wydzielenie monomeru jako produktu



$$A_m \longrightarrow A_{(m-1)} + A \longrightarrow A_{(m-2)} + A \quad \text{itd.} \qquad (11.45)$$

Każdy z tych procesów prowadzi do znacznego, a często całkowitego obniżenia właściwości użytkowych tworzywa sztucznego. Z tego względu znajomość mechanizmów takich procesów ma ogromne znaczenie technologiczne, gdyż umożliwia zarówno świadome stosowanie określonych związków wielkocząsteczkowych do określonych celów, jak też i stabilizację tworzyw. Kierunek ten ze zrozumiałych względów rozwinął się obecnie do samodzielnej dziedziny.

Zostaną teraz omówione niektóre z tych procesów, charakterystyczne dla określonych typów reakcji chemicznych związków wielkocząsteczkowych.

Termiczna odporność polimerów. Jak to już wspomniano podczas omawiania termodynamiki łańcucha polimerowego, dla każdej struktury wielkocząsteczkowej istnieje określona temperatura graniczna trwałości. Zostaje wtedy naruszona termodynamiczna trwałość albo niektórych wiązań w łańcuchu, albo całego łańcucha, albo większych tworów morfologicznych wynikających z określonych struktur nadcząsteczkowych. Z tego wynika, że za termiczną trwałość związków wielkocząsteczkowych odpowiedzialne są siły wiązań w łańcuchu, a także i międzyłańcuchowe.

Międzyłańcuchowe wiązania wzmacniające to zarówno siły wiązań międzyatomowych podwajających lub sieciujących łańcuchy, jak i siły van der Waalsa. Te ostatnie, pomimo stosunkowo małych jednostkowych energii, stanowią sumarycznie duże wartości, z racji ich znacznych wielokrotności występowania między łańcuchami. Na przykład celuloza, która jest polimerem liniowym, jest nietopliwa. Powodem tego jest znacznie większa sumaryczna energia dużej liczby występujących tam międzyłańcuchowych wiązań wodorowych niż energia wiązań głównego łańcucha. Wcześniej więc następuje destrukcja łańcucha niż jego stopienie.

Termiczny rozkład jest więc jednocząsteczkową reakcją termolizy związków wielkocząsteczkowych (piroliza w środowisku innych czynników agresywnych może przebiec również z ich udziałem). Proces termolizy (pirolizy) może przebiegać według dwóch zasadniczych mechanizmów:

a) przypadkowego rozpadu,

b) depolimeryzacji.

W stosunkowo niższych temperaturach, do ok. 750 K, dominują procesy rozkładu, a powyżej - rekombinacji. Grassi rozróżnia trzy zasadnicze odmiany mechanizmów destrukcji polimerów:

1) rozpad przypadkowy,

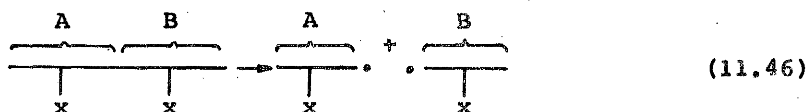
2) jednostopniowa depolimeryzacja,

3) dwustopniowa depolimeryzacja.

W pierwszym przypadku następuje rozpad łańcucha na duże odcinki, następuje także skokowy spadek masy cząsteczkowej.

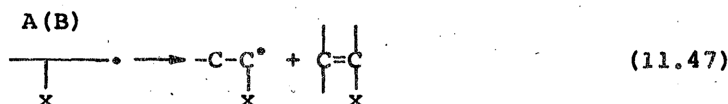
W drugim przypadku ma miejsce stopniowa depolimeryzacja od końców łańcucha z wydzielaniem monomeru. Masa cząsteczkowa maleje w tym przypadku powoli.

Trzeci przypadek jest jak gdyby mieszaniną pierwszego i drugiego. Początkowo polimer rozpada się w przypadkowych punktach na makrorodniki:



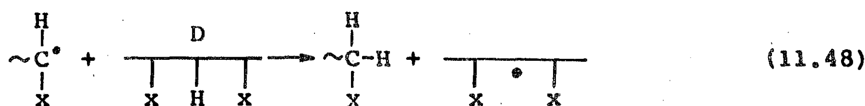
(11.46)

które rozpoczną łańcuch kinetyczny termolizy (stąd etap ten nazywany jest inicjowaniem). Poszczególne odłamki łańcucha rozwijają następnie indywidualne łańcuchy typowej depolimeryzacji łańcuchowej (wzrost łańcucha):



(11.47)

Takie kinetyczne łańcuchy mogą też być przenoszone na inne łańcuchy materialne:



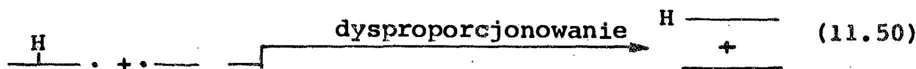
(11.48)

prowadząc do wtórnego wzrostu łańcucha kinetycznego:



(11.49)

Zakańczanie (zrywanie) łańcucha może odbywać się bądź razem z zakończeniem całkowitej depolimeryzacji polimeru, bądź wcześniej, na typowej drodze dysproporcjonowania lub rekombinacji:



(11.50)



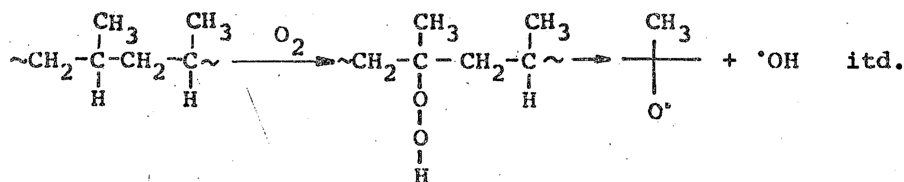
(11.51)

Na tym przykładzie należy uświadomić sobie następujące, ważne technologicznie aspekty:

- tzw. słabe miejsca są zaczątkiem procesów degradacyjnych,

- wobec łańcuchowego charakteru degradacji, jednostkowy akt rozpadu „słabego wiązania" pociąga za sobą lawinę rozpadów nawet już „mocnych wiązań" i to z dużymi szybkościami w danych warunkach. Większe niebezpieczeństwo niesie za sobą rozpad tzw. słabych punktów polimeru, które występując nawet w małych ilościach przenoszą destrukcję również na całe, mocniejsze części łańcucha. Do takich słabych miejsc zalicza się wszelkie zaburzenia struktur, rozgałęzienia, wolne końce łańcuchów, a także niektóre domieszki.

Oksydacyjna termoliza związków wielkocząsteczkowych. Energia cieplna w obecności tlenu, a zwłaszcza pod działaniem światła ultrafioletowego, prowadzi do przereagowania związku wielkocząsteczkowego z tlenem. Powstają wtedy, nawet w stosunkowo niskich temperaturach, produkty odznaczające się najczęściej zdolnością do dalszych reakcji. Szczególnie groźne są ugrupowania zdolne do inicjowania łańcuchowych procesów destrukcji. Przykładem takiej reakcji jest powstawanie grupy wodoronadtlenkowej w łańcuchu polimeru (11.52), która może następnie ulec rozpadowi na produkty rodnikowe (11.53), zapoczątkowujące kinetyczne łańcuchy depolimeryzacji:



(11.52) (11.53)

Takie procesy są nieraz wykorzystywane w technologii do celowych procesów degradacyjnych. Typowym przykładem tego jest proces tzw. dojrzewania alkalicelulozy. W procesie tym alkaliceluloza poddawana jest działaniu powietrza, w celu zmniejszenia masy cząsteczkowej celulozy na drodze degradacji oksydacyjnej. Ma to na celu zmniejszenie lepkości celulozy, a więc stworzenie możliwości zwiększenia stężenia roztworu ksantogenianu celulozowo-sodowego i tym samym zwiększenie wydajności formowania włókna.

Reakcje z innymi związkami chemicznymi. Podobnie jak z tlenem, określone związki wielkocząsteczkowe mogą reagować z innymi związkami chemicznymi. Wynikiem tego może być:

a) zmiana składu chemicznego,

b) degradacja lub destrukcja.

Zmiana składu chemicznego może mieć miejsce wskutek przereagowania polimeru z czynnikiem agresywnym. Może to poprawić odporność polimeru, ale najczęściej ją pogarsza. Szczególnie niekorzystnie wpływa przereagowanie na uformowane wymiary i kształty polimerów.

Degradacja związków wielkocząsteczkowych może wynikać z licznych przyczyn, jak np. w hydrolizie poliestrów:



$$\sim R\text{-}CO\text{-}O\text{-}R'\text{-}O\sim \xrightarrow{H_2O} \sim R\text{-}COOH + HO\text{-}R'\text{-}O\sim \qquad (11.54)$$

Mechanochemia związków wielkocząsteczkowych. Absorpcja energii mechanicznej przez związki wielkocząsteczkowe powoduje wiele konsekwencji związanych z transformacją na inne rodzaje energii, a zwłaszcza chemiczną, cieplną, elektryczną. Przy dostatecznej mocy może to spowodować zmiany chemiczne w związkach wielkocząsteczkowych. Takie zjawisko jest właśnie mechanochemicznym, a dziedzina zajmująca się takimi zagadnieniami - mechanochemią.

Mechanochemia jest ważną dziedziną chemii związków wielkocząsteczkowych, a w szczególności ich przemian chemicznych. Procesy mechanochemiczne mogą być prowadzone w sposób zamierzony, w celu osiągnięcia określonej chemicznej przemiany związku wielkocząsteczkowego. Mogą także towarzyszyć innym, czysto fizycznym procesom, jak np. rozdrabnianie, przetwarzanie tworzywa, będąc ich procesami ubocznymi. Nie są to więc procesy korzystne ani pożądane, toteż konieczność ich znajomości podyktowana jest potrzebą zapobiegania lub ograniczenia ich do możliwego minimum.

Liczne czynniki mechanofizyczne mogą być zaczątkiem procesów mechanochemicznych. Należą do nich takie operacje, jak np.:

1) obróbka mechaniczna, walcowanie, przetłaczanie, rozcieranie, szybkie mieszanie itp.,

2) działanie ultradźwięków,

3) działanie ciśnienia, pęcznienia, przejścia fazowe, krioliza,

4) kawitacja, elektrohydrauliczne fale uderzeniowe itp.

Efektem takich przemian energetycznych jest powstawanie w materii, poddanej obróbce, szeregu stanów aktywnych, spowodowanych oddaleniem się podstawników, wzrostem odległości walencyjnych i zmniejszeniem ich trwałości. W konsekwencji w materii będącej w polu mechanicznym mogą powstawać:

- wolne rodniki, rodnikojony,

- tzw. centra F, F′ i V, będące przypadkami uwięzienia, odpowiednio, elektronu, ich pary lub ładunku dodatniego, w wakansji ciała,

- wolne elektrony,
- aktywne atomy w cząsteczkach wzbudzonych.

W konsekwencji, w zależności od warunków, może następować:
- mechanoinicjowanie określonych procesów chemicznych, kiedy inicjacja przebiega bezpośrednio,
- mechanoaktywowanie określonych procesów chemicznych, kiedy energia mechaniczna powoduje obniżenie energii aktywacji tych procesów, przez co inne inicjatory mogą to uczynić w łatwiejszy sposób. Jest to więc swego rodzaju m e c h a n o s e n s y b i l i z a c j a.

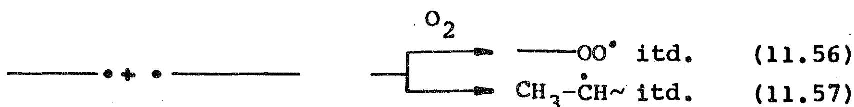
Wymienione procesy to przede wszystkim mechanosieciowanie i mechanosynteza. Nagromadzenie takich stanów może być różne. W krańcowym przypadku może nastąpić całkowite przeprowadzenie polimeru w stan pobudzony i aktywny a nawet p o l i r o d n i k o w y, co prowadzi do powstania tzw. ,,magmy-plazmy'' lub inaczej ,,plazmy polimerowej''.

Do przeprowadzenia jednak określonych procesów w związkach wielkocząsteczkowych wystarczą nawet średnie ilości aktów zainicjowania, gdyż są to zazwyczaj procesy łańcuchowe, a centra aktywne mogą się rozprzestrzeniać w całej masie polimeru. Może to się odbywać na drodze:
- migracji, np. rodników wzdłuż łańcuchów,
- migracji między łańcuchami,
- dyfuzji makrorodników i ,,małorodników''.

Poszczególne procesy aktywacyjne, jak np. wytworzenie makrorodników:


(11.55)

mogą być następnie źródłem wielu procesów, w zależności od warunków towarzyszących. W obecności tlenu np. nastąpi wytworzenie rodników nadtlenkowych [wzór (11.56)] z dalszymi, znanymi już konsekwencjami ich rodnikowego rozpadu. W atmosferze beztlenowej makrorodniki mogą także ulegać dalszym przemianom. Może to być migracja aktywnego centrum do środka łańcucha [wzór (11.57)]:



(11.56)
(11.57)

i następny rozpad łańcucha, jako że wiązanie rodnikowego węgla z innymi atomami węgla jest znacznie osłabione. W ten sposób zapoczątkowany proces łańcuchowej destrukcji będzie rozwijał się według praw rządzących takimi reakcjami. Z kolei w przypadku obecności monomeru

może nastąpić polimeryzacja szczepiona, blokowa. W obecności innych polimerów lub oligomerów może nastąpić wzajemna modyfikacja, skrzyżowanie łańcuchów. Możliwe jest też inicjowanie homopolimeryzacji. Jest to więc interesujący zespół możliwości: od procesów niszczących poprzez modyfikujące do syntezujących, od zmian „negatywnych'' do „pozytywnych''. Istotna jest więc umiejętność programowania i sterowania takimi procesami.

Ogólne możliwości skutków procesów mechanochemicznych są bardzo liczne i to natury zarówno chemicznej jak i fizycznej. Do fizycznych skutków należą zmiany:

- konformacji i konfiguracji,
- rozpuszczalności,
- plastyczności,
- wytrzymałości,
- struktury nadcząsteczkowej.

Do chemicznych z kolei należą zmiany:

- masy cząsteczkowej,
- składu frakcyjnego i polimolekularności,
- właściwości elektrochemicznych,
- odporności chemicznej,
- rodzaju grup końcowych.

Jest to więc bardzo szeroka gama możliwości, co jeszcze bardziej uwypukla znaczenie teoretyczne, a przede wszystkim praktyczne tej dziedziny, jak też i całej gałęzi traktującej o reaktywności związków wielkocząsteczkowych.

Część druga

PODSTAWY TECHNOLOGII POLIMERÓW

W części tej zostaną omówione ważniejsze grupy polimerów, głównie pod kątem ich otrzymywania. Zagadnienia struktury oraz właściwości jak i stosowanie tych polimerów wchodzą w zakres innych przedmiotów.

12. POLIWĘGLOWODORY

Poliwęglowodory dzięki swym cennym właściwościom stanowią ważną grupę związków wielkocząsteczkowych. Są to związki składające się z węgla i wodoru. W grupie tej rozróżnia się polimery zawierające w łańcuchu ugrupowania:

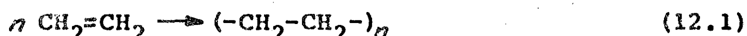
1) alifatyczne:
   a) nasycone,
   b) nienasycone,
2) cykloalifatyczne:
   a) nasycone,
   b) nienasycone,
3) aromatyczne,
4) mieszane:
   a) aromatyczno-alifatyczne,
   b) inne.

Najbardziej popularne są dotychczas poliwęglowodory alifatyczne, takie jak poliolefiny, np. polietylen, i mieszane, np. polistyren. Jednakże coraz popularniejsze stają się poliwęglowodory aromatyczne.

12.1. POLIOLEFINY

12.1.1. Polietylen

Polietylen jest jednym z najbardziej popularnych polimerów na świecie. Można go otrzymać różnymi sposobami, a zwłaszcza przez polimeryzację etylenu:



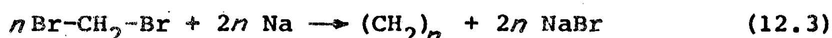
$$n\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n \qquad (12.1)$$

Można też otrzymać polietylen przez rozkład dwuazometanu oraz w reakcji tlenku węgla z wodorem:



$$n\ CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3CH_2(CH_2)_{(n-4)}-CH{=}CH_2 + n\,H_2O \qquad (12.2)$$

a nawet przez polikondensację, np. w reakcji Würtza:



$$n\,Br-CH_2-Br + 2n\ Na \longrightarrow (CH_2)_n + 2n\ NaBr \qquad (12.3)$$

Są to jednak metody nie mające dużego znaczenia technologicznego.

Znaczenie przemysłowe ma jedynie bezpośrednia polimeryzacja. Monomer etylenu otrzymuje się w sposób dostatecznie tani, a produkty polimeryzacji odznaczają się cennymi właściwościami, dlatego zagadnieniu polimeryzacji etylenu poświęcono bardzo dużo prac i zainteresowania. Efektem tego jest opracowanie wielu metod i sposobów realizacji procesu polimeryzacji etylenu. Ich liczba sięga setek rozwiązań. Przyczyn tego stanu jest kilka. Z jednej strony, to możliwość obejścia barier patentowych. Ważniejsze jednak są aspekty naukowo-technologiczne. Okazało się bowiem, że poszczególne metody polimeryzacji różnią się nie tylko sposobem rozwiązania, ale i prowadzą do powstania produktów o innych właściwościach. Jest to spowodowane specyficznym wpływem warunków polimeryzacji na makro- i mikrobudowę polimeru. Zmiany te mogą powstać wskutek zmian średniej długości łańcuchów, stopnia ich polidyspersyjności, przesuwania proporcji ilościowych frakcji krystalicznych do bezpostaciowych. Najważniejszym wynikiem jest liczba i częstotliwość oraz charakter powstawania bocznych odgałęzień łańcucha polietylenu.

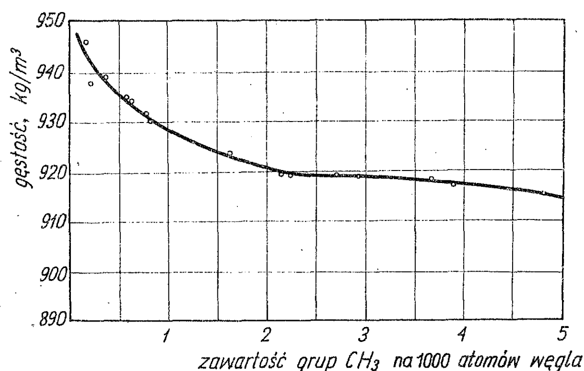
W zasadzie tylko nieliczne metody prowadzą do powstawania polietylenu całkowicie liniowego. Należy do nich np. sposób rozkładu azometanu. W innych metodach, wskutek występowania procesów ubocznych i np. migracji wodoru lub degradacji powstającego polimeru, a także reakcji przeniesienia łańcucha na polimer lub monomer, zawsze występują odchylenia od normalnej struktury polietylenu. Powoduje to, że

polietyleny otrzymane różnymi metodami mogą znacznie różnić się między sobą właściwościami. Wynika to z występowania w polietylenie odpowiedniej liczby bocznych odgałęzień, co zwiększa liczby końców łańcucha, a także różne sposoby zakańczania tych odgałęzień. Poszczególne polietyleny różnią się więc między sobą liczbą i typem wy-

T a b e l a 12.1

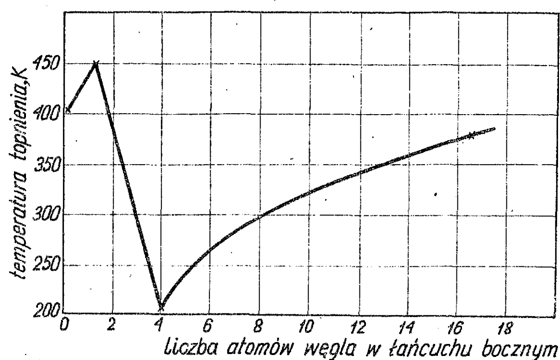
Grupy końcowe w polietylenie w zależności od metody polimeryzacji

Katalizator	Gęstość, kg/m^3	Liczba wiązań podwójnych na 10^3 atomów węgla	% zawartości typów grup nienasyconych w stosunku do liczby wiązań C=C			Liczba grup CH_3 na 10^3 atomów węgla
			winylowe	winilidenowe	winilenowe	
MoO_2-Al_2O_3	960	2,0	25	3	73	1
CrO_3-SiO_2-Al_2O_3	960	1,5	94	1	5	1
$TiCl_4$-AlR_3	950	0,7	43	32	25	1
Nadtlenkowy	920	0,6	15	68	17	15-35

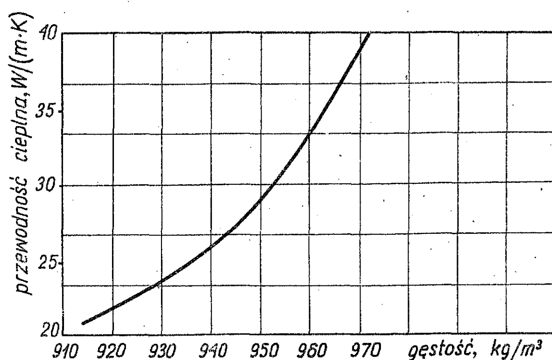


Rys. 12.1. Zależność gęstości polietylenu od zawartości grup metylowych

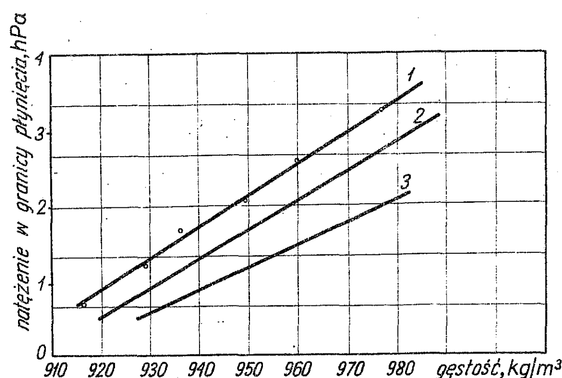
stępujących bocznych odgałęzień (tab. 12.1). Dalszą konsekwencją tego jest ukształtowanie się szeregu właściwości polietylenów w zależności od liczby bocznych grup metylowych. Są to przede wszystkim takie właściwości, jak gęstość (rys. 12.1). Ulegają też zmianie inne właściwości, np. termiczne, jak wartość temperatury topnienia (rys. 12.2) czy przewodności cieplnej (rys. 12.3), wyraźnie zależne od gęstości polietylenu.



Rys. 12.2. Zależność temperatury topnienia poliolefin od długości alifatycznego łańcucha bocznego

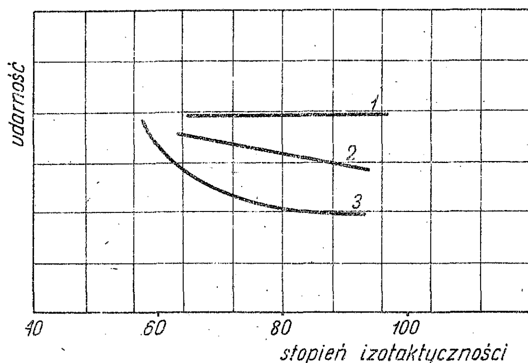


Rys. 12.3. Zależność przewodności cieplnej polietylenu od jego gęstości w temp. 293 K

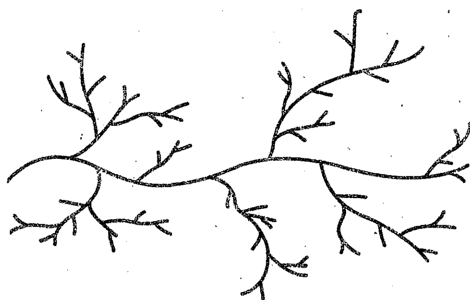


Rys. 12.4. Zależność granicy płynięcia polietylenu przy rozciąganiu, od jego gęstości, dla różnych szybkości rozciągania (w cm/s): *1* – 0,762, *2* – $2{,}1 \cdot 10^{-4}$, *3* – $8{,}4 \cdot 10^{-4}$

Zmieniają się też i właściwości mechaniczne polimeru, co pokazano na rys. 12.4 na przykładzie wartości granic płynięcia w zależności od gęstości polietylenu. Powyższe dane będą charakteryzować również polimery innych olefin, mających odpowiednio długie boczne łańcuchy. Jest to też widoczne na przykładzie stopnia izotaktyczności polipropylenu (rys. 12.5).



Rys. 12.5. Zależność udarności polipropylenu od jego stopnia izotaktyczności, o indeksie topnienia: 1 - 1, 2 - 1-5, 3 - 5 g/10 min



Rys. 12.6. Budowa „wysokociśnieniowego'' polietylenu

Można więc z tego samego monomeru, np. etylenu, otrzymać polimery o odmiennych właściwościach, zmieniając jedynie warunki procesu. Liczne metody polimeryzacji polietylenu dzielono dotychczas na trzy grupy, w zależności od ciśnienia stosowanego w procesie, a mianowicie:

1) wysokociśnieniowe - od kilkudziesięciu do kilkuset MPa,

2) średniociśnieniowe - rzędu kilkunastu MPa,

3) niskociśnieniowe - poniżej 1 MPa.

Z tabeli 12.1 widać, że dużą liczbę bocznych odgałęzień mają polietyleny otrzymywane pod wysokimi ciśnieniami (rys. 12.6). Tłumaczy się to dużym stężeniem skroplonego monomeru, znajdującego się w swych krytycznych warunkach. Takie polietyleny są też miękkie i elastyczne, w odróżnieniu od nie rozgałęzionych, które są sztywne.

Jednakże przedstawiona klasyfikacja typów polietylenu nie jest wystarczająca, bowiem opracowane są nowe metody wysokociśnieniowej polimeryzacji polietylenu, operujące ciśnieniami rzędu $8 \cdot 10^8$ Pa, prowadzące do powstania wręcz zupełnie liniowego produktu. Wobec tego bardziej celowe jest zastosowanie klasyfikacji tych metod według mechanizmu podstawowego procesu, tj. rodnikowego lub jonowego, co przedstawia tab. 12.2.

Tabela 12.2

Porównanie przemysłowych metod otrzymywania polietylenu

	Rodnikowe		Jonowo-koordynacyjne na katalizatorach			
			Zieglera-Natty			
	wysokociśnieniowe	średniociśnieniowe „Bier"	niskociśnieniowe	super wysokociśnieniowe	Standard Oil Co. Indiana	Philipsa
Katalizator	IR*+ +tlen	IR*+ +$AgNO_3$+ +$AgBF_4$+ +$AgClO_4$	hetero- lub homogeniczne, $TiCl_4$	$TiCl_4$	Ni i Co, Mo, tlenki wanadu	CrO_3, glinokrzemiany
Ciśnienie, MPa	10-294	1,9-4,9	0,3-0,4	795	3,9-5,8	2,9-3,5
Temperatura, K	400	300	340	300	500	400
Rozgałęzienie produktu	duże	małe	b. małe	małe	małe	b. małe
Gęstość, kg/m^3	910-925	-	-	940	965	-
Stopień krystaliczności, %	60	-	-	80-90	-	-
Temperatura topnienia fazy krystalicznej, K	380	-	-	400-420	-	-

*IR - inicjatory rodnikotwórcze.

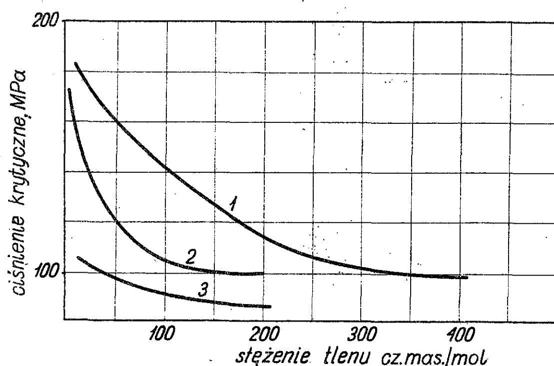
W rodnikowej polimeryzacji etylen reaguje stosunkowo opornie. Jednak w obecności dobranych inicjatorów i aktywatorów i pod odpowiednio wysokim ciśnieniem proces przebiega z dobrymi efektami. W najstarszej, wysokociśnieniowej rodnikowej polimeryzacji użyto do układu jako katalizatora tlenu, który utleniając część monomeru inicjuje proces polimeryzacji. Zwiększenie ilości tlenu w mieszaninie

T a b e l a 12.3

Wpływ zawartości tlenu na przebieg polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem $1,5 \cdot 10^8$ Pa i w temp. 470 K

Zawartość tlenu w monomerze, %	Stopień przereagowania 1 cyklu, %	Masa cząsteczkowa polietylenu
0,01	6	18 000
0,04	9	12 000
0,07	10	10 000
0,13	15	600
0,16	wybuchowy rozkład	

reakcyjnej (tab. 12.3) pociąga skutki identyczne jak zwiększanie typowych inicjatorów, a więc wzrost konwersji, ale spadek średniej masy cząsteczkowej produktu. Po osiągnięciu jednak krytycznej zawartości tlenu w mieszaninie, proces biegnie już przez wybuchowy rozkład monomeru.



Rys. 12.7. Zależność ciśnienia krytycznego rodnikowej polimeryzacji etylenu od stężenia tlenu w temperaturze: *1* - 400 K, *2* - 435 K, *3* - 460 K

Dodatkowo zjawisko to obrazuje również wpływ ilości tlenu na wartość krytycznego ciśnienia polimeryzacji etylenu (rys. 12.7). Zamiast

tlenu możliwe jest użycie typowych inicjatorów rodnikotwórczych (temperatury półrozpadu ważniejszych podano w tab. 12.4).

T a b e l a 12.4

Temperatury półrozpadu ważniejszych nadtlenków

Nadtlenek	*T*, K
2,4-Dwuchlorobenzoilu	385
Kaproilu	389
Benzoilu	406
t-Butylonadoctan	452
p-Chlorobenzoilu	406
Kumylu	444
Metyloetyloketonu	455
t-Butylu	466
Pinanu	502

Jednakże szczególnie silnie została rozwinięta dziedzina polimeryzacji polietylenu oraz innych olefin przy użyciu katalizatorów kompleksowych (tab. 12.5, 12.6). Zaletą tych układów jest niskie ciśnienie,

T a b e l a 12.5

Ważniejsze katalizatory stosowane do polimeryzacji olefin

Układ katalityczny		Monomer
katalizator	współkatalizator	
$TiCl_4$	$C_6H_{11}Na$ AlR_3, $AlEtCl$, $AlEt_2Cl$, $Al(i\text{-}Bu)_3$ $Et_2Al(CH_2)_2 \cdot AlEt_2$	etylen wysokokrystaliczny
$TiCl_4 - TiCl_3$	$AlEt_2Cl$ $AlEt_2(OC_8H_{17})$	
$TiCl_4$	$AlEt_2(OC_6H_{17})$	propylen
$VOCl_3(TiCl_4)SiCl_4$	$Al(i\text{-}Bu)_3$	etylen
$Et_4V_{10}O_{27}$	$Al(i\text{-}Bu)_3$	
$CuBr_2$	$AlEt_3$	propylen wysokokrystaliczny
$SeCl_3$	$LiAl(C_{10}H_{21})_4$	propylen
WCl_6	$Sn(Bu)_4$	etylen

cd. tab. 12.5

Układ katalityczny		Monomer
katalizator	współkatalizator	
VCl_3	$AlMe_3$	styren
$MoCl_5$	$SnBH_4$	etylen
$(C_2H_5)_2TiCl_2$	$AlEt_2Cl$	etylen
$Ti(OBu)_4$	$AlEt_3$	etylen
VCl_4	$(C_6H_8)_4Sn-AlCl_3$	etylen
$TiCl_3$ (sześcio-		etylen
fenyloetan)		propylen

Tabela 12.6

Dodatki uaktywniające układy katalizatorów do polimeryzacji olefin

Układ katalityczny	Dodatek	Monomer	Wpływ dodatku na produkt
$TiCl_4-AlEt_2Cl$	CH_3OH	etylen	obniża się $\bar{M}$
	$CH_3(CH_2)_{11}SH$		zwiększa się $\bar{M}$
	$(C_6H_5)_3CCl$		można regulować $\bar{M}$
	CO_2		obniża się $\bar{M}$
$TiCl_3-NaAlEt_4$	$[(CH_3)_2N]_3PO$	propylen	wysokokrystaliczny
$TiCl_3-Al$	I_2	etylen	liniowy
$TiCl_3-AlEt_3$	pirydyna i H_2O	propylen	regulacja $\bar{M}$ zmianą stosunków ilościowych

Tabela 12.7

Ważniejsze katalizatory dla polimeryzacji wyższych olefin

Monomer	Katalizator	Uwagi
3-Metylobuten-1	$AlTi_2Cl_8-LiAlH_4$ $VCl_3-Al(i\text{-}Bu)_3$	wysokokrystaliczny gęstość 0,90 g/cm^3
3-Metylopenten-1 3,5,5-Trójmetylo-heksen-1	$TiCl_4-Al(i\text{-}Bu)_3$ $TiCl_4-Al(i\text{-}Bu)_3$	T_t = 693 K
Allilobenzen	$TiCl_4-C_6H_5Br$	wysokokrystaliczny
Bicyklo-[2,2,1]-hepten-2	$TiCl_4-Al(i\text{-}Bu)_3$	w łańcuchu cykle i nienasycone układy

a przede wszystkim możliwość otrzymywania poliolefin o cennej mikrostrukturze, którą można regulować przez zmiany parametrów, np. dobór typu aktywatorów katalizatora. Możliwe jest regulowanie w ten sposób również wielkości masy cząsteczkowej produktu. Powyższe metody rozwinięto także w kierunku otrzymania innych olefin, jak 3-metylobutenu-1 czy allilobenzenu (tab. 12.7). Interesujące wyniki daje też stosowanie tzw. katalizatora alfinowego. Wprawdzie jego struktura i budowa nie są jeszcze dokładnie poznane, lecz stosuje się go często do polimeryzacji licznych monomerów. Jest to układ powstający podczas przepuszczania gazowych olefin przez mieszaninę alkilosodu, chlorku sodu i alkoholanu sodu. Powstaje wtedy aktywny R·Na, który zapoczątkowuje polimeryzację monomeru.

Tabela 12.8

Właściwości fizyczne poliolefin z rozgałęzionymi łańcuchami bocznymi

Monomer	Układ monomerów*	Mikrotaktyczność	Konformacje	T_t fazy kryst., K
Izobutylen	G-O	-	spirala 8_5	401
3-Metylobuten-1	G-O	izotakt.	zygzak 4_1	
			spirala	570
4-Metylopenten-1	G-O	izotakt.	spirala 7_2	520
4-Metyloheksen-1	G-O	izotakt.	spirala 7_2	461
4,4-Dwumetyloheksen-1	G-O	izotakt.	spirala 7_2	620
Winylocykloheksan	G-O	izotakt.	spirala 4_1	578
Winylocyklopropan	G-O	-	wysokokryst.	>530
3-Cyklopentylopropen	G-O	-	wysokokryst.	498

*G-O – głowa do ogona.

Tabela 12.9

Właściwości fizyczne aromatycznych poliolefin

Monomer	Układ w łańcuchu*	Mikrostruktura	Konformacje	T_t fazy kryst., K
Styren	G-O	izotakt.	spirala 3_1	510
o-Metylostyren	G-O	izotakt.	spirala 4_1	630
2,4-Dwumetylostyren	G-O	izotakt.	bezpostaciowy	600
3-Fenylopropen	G-O	izotakt.	spirala 3_1	500

cd. tab. 12.9

Monomer	Układ w łańcuchu*	Mikrostruktura	Konformacje	T_t fazy kryst., K
4-Fenylobuten	G-O	izotakt.	spirala 3_1	430
o-Allilotoluen	G-O	-	krystaliczny	560
p-Allilotoluen	G-O	-	bezpostaciowy	510
Winylonaftalen	G-O	izotakt.	spirala 4_1	630
m-Chlorostyren	-	-	bezpostaciowy	-

*G-O - głowa do ogona.

T a b e l a 12.10

Właściwości fizyczne polibutadienów

Polimer	Element powtarzający się	Gęstość, kg/m^3
1,4-Polibutadien	ortorombowy	101
1,4-*trans*-Polibutadien	heksagonalny	101
Syndiotaktyczny 1,2-polibutadien	romboedryczny	96,3
Izotaktyczny 1,2-polibutadien	romboedryczny	96,0

T a b e l a 12.11

Niektóre optycznie czynne poliolefiny

Polimer	α_D	T_t	Rozpuszczalność
Poli([+][S]-3-metylopenten-1)	+29,4 w temp. 298 K	-	aceton
	+94,9 w temp. 296 K	-	
	+96,4	65-75	eter
	+161	228-232	dekalina
Poli([+][S]-6-metylookten-1)	+16	-	aceton
Poli([+][R]-3,7-dwumetylookten-1)	-35,3	-	aceton
	-52,5	175-179	eter

Otrzymane przez polimeryzację katalityczną wyższe poliolefiny charakteryzują się specyficznymi właściwościami, jak mikrostruktura, konformacja i temperatura topnienia frakcji krystalicznej (tab. 12.8). W podobny sposób i z podobnym efektem przebiega polimeryzacja poliolefin z podstawnikami aromatycznymi (tab. 12.9). Otrzymano

też szereg poliolefin charakteryzujących się czynnością optyczną (tab. 12.10).

W katalitycznej polimeryzacji otrzymuje się również polieny, które wykazują jeszcze większe bogactwo możliwych odmian. Przedstawiono to w tab. 12.11. Ogólnie zasady możliwości skierowywania polimeryzacji izoprenu do odpowiedniej mikrostruktury i konformacji w zależności od katalizatora przedstawiono w tab. 12.12, a dla butadienu - w tab. 12.13.

Na tle przedstawionych przykładów i danych staje się zrozumiała stała dążność do dalszego rozwijania metod katalitycznych polimeryzacji olefin. Jest to bowiem skuteczna metoda skierowania właś-

Tabela 12.12

Wpływ typu katalizatora polimeryzacji na mikrostrukturę poliizoprenu (w heksenie jako rozpuszczalniku)

Katalizator	Procentowy udział mikrostruktury w polimerze			
	1,4-*cis*	1,4-*trans*	1,2-	3,4-
Li(BuLi)	94	6	0	0
Na(BuNa)	0-4	35-48	7-10	40-55
U(BuK)	0-20	40-58	7	35-55
Rb, Cs	5	50	8	38
Wolne rodniki	22	65	6	7
Kationowy	37	51	4	9
Alfinowy	*trans*-winylowe 3,2-			
VCl_3-$AlEt_2$	~100	-	-	-
$TiCl_4$-$EtAlCl_2$-OEt_2	96	-	-	-
$TiCl_4$-Et_2Al	cyklizacja przy Al : Ti = 0,3 : 1			

Tabela 12.13

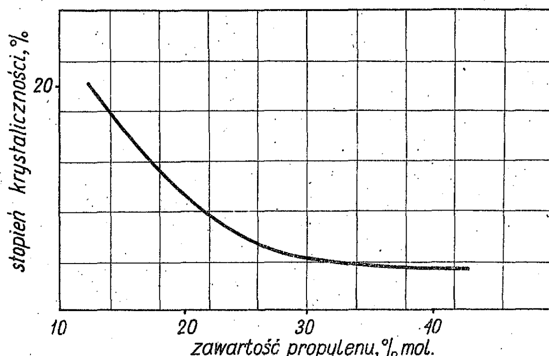
Wpływ typu katalizatora polimeryzacji na mikrostrukturę polibutadienu

Katalizator	Procentowy udział struktury w polimerze		
	1,4-*cis*	1,4-*trans*	1,2-
VCl_3-Et_3Al	-	100	
TiI_4-Et_3Al	~100	-	
$V(Ac)_3$-AlR_3	-	-	syndiotaktyczne Al : Cr < 1
$Cr(Ac)_3$-AlR_3	-	-	izotaktyczne Al : Cr > 1

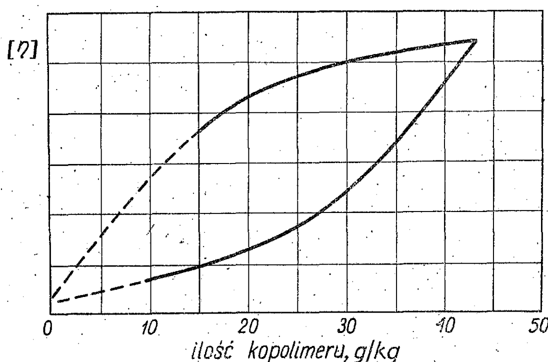
ciwości danego syntezowanego polimeru na potrzebną akutalnie drogę. W ten sposób z jednego monomeru można otrzymać wiele produktów nawet izomerycznych, różniących się właściwościami. Ciekawe są też kopolimery izomeryczne lub rzeczywiste.

12.1.2. Kopolimery węglowodorowe

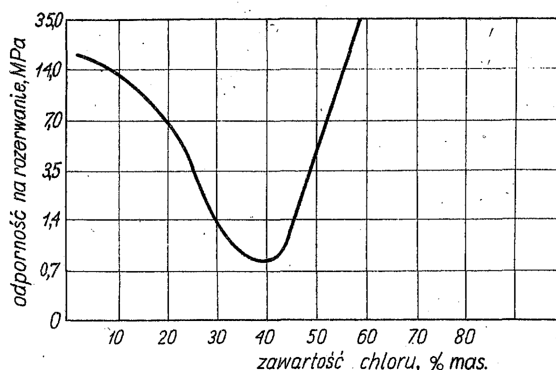
Jest to duża grupa związków różniących się między sobą składem monomerów oraz ich właściwym rozmieszczeniem w łańcuchu. Stwarza to możliwość ukształtowania różnych właściwości kopolimeru, od kauczuków do ciał krystalicznych. Na przykład w kopolimerach etylenu z propylenem (rys. 12.8), zależnie od zawartości propylenu, w kopolimerze zmienia się stopień krystaliczności. Rzutuje to na właściwości, np. mechaniczne produktów, co jest widoczne z rys. 12.9. Związki te zwane są często p o l i a l l o m e r a m i. Ich masy cząsteczkowe są zależne od metody polimeryzacji, a także od stopnia przereagowania (rys. 12.10).



Rys. 12.8. Zależność stopnia krystaliczności kopolimeru etylenowo-propylenowego od zawartości propylenu



Rys. 12.9. Zależność masy cząsteczkowej frakcji kopolimeru etylenowo-propylenowego od stopnia przereagowania



Rys. 12.10. Zależność masy cząsteczkowej frakcji kopolimeru etylenowo--propylenowego od stopnia przereagowania

Kauczuki etylenowo-propylenowe otrzymane metodą Natty odznaczają się szczególnie dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na starzenie. Znane są też wielomonomerowe kopolimery, w których poszczególne składowe mogą być zarówno w łańcuchu głównym, jak i przyszczepianym. Do ważniejszych układów kopolimeryzacyjnych można zaliczyć zestawy przedstawione w tab. 12.14 i 12.15.

Tabela 12.14

Przykładowe zestawy kopolimerów monomerów węglowodorowych

Monomer	Komonomer (alternatywnie)	Metody otrzymywania*	Charakterystyka kopolimeru
Etylen	propylen	J, R, N	kauczuki, włókno
	α-butylen-α-oktylen	R	kauczuki, włókno
	octan winylu	R	elastomer
	buten-2-akrylany	N	regularny treodwu-izotaktyczny
	kwas akrylowy-alkohol allilowy	R	woski
Styren	butadien	J, N	regularne
		R	—
Butadien	akrylonitryl	J	bezpostaciowy
	styren	J	bezpostaciowy
Terpolimery	akrylonitryl-styren-butadien	J	bezpostaciowy
	metakrylan metylu-styren-butadien	J	bezpostaciowy

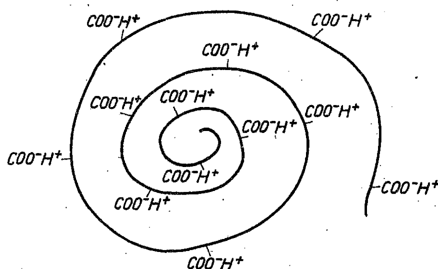
*Oznaczenia: J - jonowo, R - rodnikowo, N - metodą Natty.

T a b e l a 12.15

Właściwości fizyczne polienów

Monomer	Układ w polimerze	Konformacja	T_t fazy kryst., K
Butadien	1,2-izotaktyczny	-	393
	1,2-syndiotaktyczny	-	427
	1,4- *cis*	spirala	274
	1,4- *trans*	zygzak	421
Izopren	1,2-izotaktyczny	zygzak	-
	1,2-syndiotaktyczny	zygzak	-
	1,4- *cis*	zygzak	293
	3,4-izotaktyczny	zygzak	-
	1,4- *trans*	zygzak	338
	3,4-syndiotaktyczny	zygzak	-
2,3-Dwumetylobutadien	1,4- *cis*	spirala	465
	1,4- *trans*	spirala	533
Chloropren	1,4- *trans*	spirala	353

Interesujące są kopolimery etylenu oraz innych monomerów węglowodorowych z monomerami jonogennymi, jak np. zawierającymi grupy aminowe lub karboksylowe. Często takie polimery nazywane są j o n o m e r a m i, gdyż po usieciowaniu za pomocą wiązań jonowych uzyskują specyficzne właściwości. Są to też tzw. p o l i e l e k t r o l i t y, tj. związki, mające w swej cząsteczce wiele grup jonogennych:



Grupy jonogenne takiego kopolimeru są zdolne do reagowania z jonami metali, tworząc polisole. Jeśli będą to jony metali wielowartościowych, może nastąpić nawet częściowe usieciowanie kopolimeru. Może to podnieść wytrzymałość mechaniczną produktu, przy zachowaniu dostatecznej jego giętkości, jeśli tylko stopień usieciowania nie będzie zbyt duży.

12.1.3. Woski polietylenowe

Polietylen, podobnie jak i inne poliwęglowodory o masie cząsteczkowej poniżej 10^4, wykazuje właściwości wosków (tab. 12.16).

Tabela 12.16

Właściwości wosków polietylenowych

Średnia masa cząsteczkowa	Temperatura topnienia, K	Lepkość w temp. 410 K, Pa·s	Gęstość, kg/m^3	Twardość, w mm zagłębienia igły
1500	361-368	100	910	0,6
2000	368-375	200	910	0,15
4000	356	700	890	0,9
5000	375-383	4000	910	0,15

Woski polietylenowe przewyższają jednak woski naturalne swą odpornością na zmydlenie, nie mają bowiem grup estrowych. Małocząsteczkowe polietyleny otrzymuje się najczęściej w procesach rodnikowej polimeryzacji z udziałem środków przenoszenia łańcucha, takich jak rozpuszczalniki, np. alkohol propylowy, metylowy, a nawet wodór.

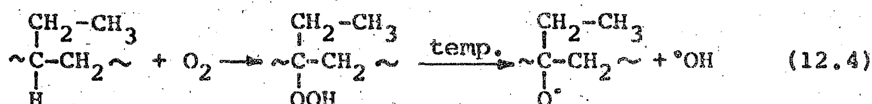
Podobne właściwości mają też niektóre małocząsteczkowe kopolimery etylenu, szczególnie z alkoholem allilowym, bezwodnikiem maleinowym, octanem winylu, a nawet z dwutlenkiem lub tlenkiem węgla.

Polietyleny mogą reagować z innymi związkami. Taki proces nazywa się chemiczną modyfikacją polimeru, ponieważ w wyniku reakcji chemicznych, przeprowadzonych na polimerze, następuje modyfikacja jego właściwości.

Znanych jest wiele sposobów chemicznej modyfikacji polietylenów, z których do najważniejszych zalicza się:

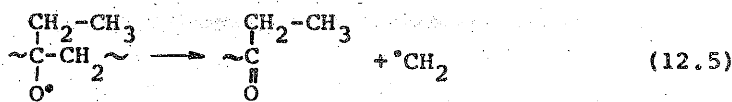
1) utlenianie,
2) fluorowcowanie,
3) chlorosulfonowanie,
4) szczepienie z wprowadzeniem grup jonogennych,
5) termiczna destrukcja.

Utlenianie polietylenu przebiega opornie. Jednakże w miejscach rozgałęzień łańcucha występują w polietylenie atomy węgla trzeciorzędowe, bardziej podatne na reakcję z tlenem. W podwyższonych zaś temperaturach, powyżej 330 K, następuje utlenianie również pozostałych atomów węgla w łańcuchu polietylenu. Proces ma charakter łańcuchowy i jest autokatalityczny. Mechanizm tego procesu polega na wytwarzaniu łańcucha układów nadtlenkowych, a częściej wodoronadtlenkowych:



(12.4)

Proces przebiega więc według mechanizmu rodnikowego. W konsekwencji utleniania w produkcie powstają grupy karbonylowe, a przy mniejszym stopniu utlenienia następuje degradacja polimeru:



(12.5)

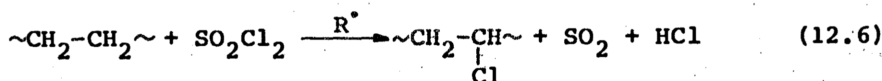
W podobny sposób przebiega utlenianie innych poliwęglowodorów. Niektóre z nich, jak np. polipropylen, mogą być bardziej podatne na utlenienie, jeśli będą mieć ugrupowania tak reaktywne, jak np. trzeciorzędowe atomy węgla.

Procesy utleniania poliwęglowodorów mają ważne znaczenie, gdyż otrzymuje się w ten sposób modyfikowane małocząsteczkowe oligomery, często o właściwościach wosków i o zmienionej rozpuszczalności oraz mieszalności z innymi żywicami. Nie mniejsze znaczenie ma utleniające starzenie się polimerów, prowadzące do stopniowego zniszczenia jego struktury wyjściowej i obniżenia wielu właściwości technicznych. W celu zapobieżenia utlenieniu dodaje się do polimerów związki inhibitujące rodnikowe procesy utlenienia, a także absorbery promieni ultrafioletowych. Należą do nich związki fenolowe, aminy aromatyczne, tiopochodne związków organicznych i liczne inne. Można w ten sposób wielokrotnie przedłużyć żywotność polimeru.

12.1.4. Fluorowcowane poliwęglowodory

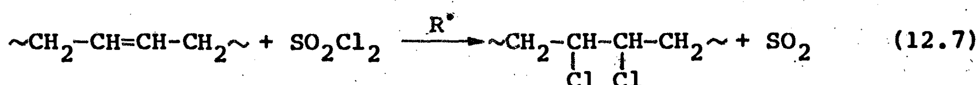
Fluorowcowanie polietylenu, a także innych, nasyconych lub nienasyconych poliwęglowodorów, jest ważnym procesem jednostkowym. Nadaje się w ten sposób polimerom istotne cechy, jak polepszenie rozpuszczalności, zmniejszenie palności oraz zwiększenie odporności na działanie czynników agresywnych, zwłaszcza atmosferycznych, kwasów, wody i często alkaliów.

Największe znaczenie ma reakcja chlorowania. Polimery te chloruje się chlorem gazowym lub innym środkiem chlorującym, np. chlorkiem sulfurylu, w procesach rodnikowych lub jonowych. Polimery i kopolimery węglowodorowe reagują z chlorem przez podstawienie:



$$\sim CH_2-CH_2\sim + SO_2Cl_2 \xrightarrow{R^\bullet} \sim CH_2-CH(Cl)\sim + SO_2 + HCl \qquad (12.6)$$

a nienasycone – przede wszystkim przez przyłączenie:



$$\sim CH_2-CH{=}CH-CH_2\sim + SO_2Cl_2 \xrightarrow{R^\bullet} \sim CH_2-CH(Cl)-CH(Cl)-CH_2\sim + SO_2 \qquad (12.7)$$

Proces chlorowania prowadzi się w roztworze polimeru, w suspensji a nawet w fazie stałej. Chlorowanie w fazie stałej przebiega:

a) powierzchniowo, gdy stopień rozdrobnienia polimeru jest mały,

b) w całej masie przy dostatecznie dobrym rozdrobnieniu polimeru.

Przez chlorowanie poliwęglowodorów otrzymuje się produkty o dużej zawartości chloru (tab. 12.17).

T a b e l a 12.17

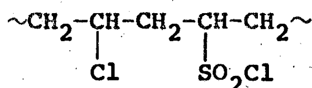
Ważniejsze produkty chlorowania poliwęglowodorów i ich kopolimerów

Nazwa polimeru - chlorowany	Typowa zawartość chloru, % mas.	Wzór
Polietylen	60-70	$\sim CH(Cl)-C(Cl)_2\sim$
Polipropylen	55-65	$\sim CH_2-C(CH_2Cl)(Cl)\sim$
Poliizobutylen	40-60	$\sim CH_2-C(CH_2Cl)(CH_3)-CH(Cl)-C(CH_3)_2\sim$
Polibutadien	45	$\sim CH_2-CH(Cl)-CH(Cl)-CH_2\sim$
Kopolimer butadienu ze styrenem	40	$\sim CH_2-CH(Cl)-CH(Cl)-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)\sim$

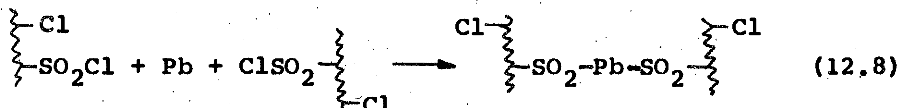
W miarę zwiększania w łańcuchu zawartości chloru, stopniowo zmieniają się właściwości produktu, zazwyczaj od giętkich do sztywnych. Same polimery wykazują przy tym ekstremalne zmiany, jak np. polietylen (rys. 12.10).

Polifluorowane poliwęglowodory odznaczają się szczególnie dużymi odpornościami na ogień i czynniki agresywne. Są to jednak związki drogie. Na przykład polifluorowany polietylen, zawierający od 10 do 76% fluoru, jest wybitnie stabilny, ma wysoką temperaturę topnienia i dobre właściwości dielektryczne.

Interesującym rozwiązaniem stał się proces sulfochlorowania poliwęglowodorów. Znalazł on szczególnie duże zastosowanie praktyczne, np. chlorosulfonowany polietylen. Produkt ten otrzymuje się działając na polimer mieszaniną chloru i dwutlenku siarki, lub chlorkiem sulfurylu. Następuje wówczas przyłączenie do polimeru grup chlorosulfonowych, obok pewnej liczby atomów chloru. Produkt taki ma wzór:



i charakteryzuje się nie tylko niepalnością, ale i zdolnością do usieciowania, przez co zyskuje jeszcze lepszą odporność chemiczną i mechaniczną. Jako środków sieciujących używa się do tego celu soli metali wielowartościowych, dwuamin itp., wykorzystując ruchliwość atomów chloru w grupach chlorosulfonowych:



W rzeczywistości proces sieciowania jest bardziej skomplikowany, ale przedstawiony schemat ilustruje wystarczająco jego ogólną ideę. Nazywa się go często wulkanizacją, przez analogię do wulkanizacji kauczuku, która przebiega najczęściej za pośrednictwem atomowej siarki, przyłączanej do wiązań podwójnych polimeru.

Przy zmianie typu oraz ilości środka sieciującego można otrzymać wiele usieciowanych poliwęglowodorów chlorosulfonowanych, o różnych właściwościach.

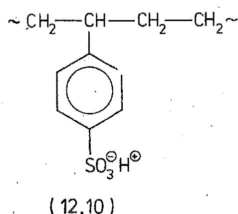
Innym sposobem usieciowania poliwęglowodorów jest działanie inicjatorów rodnikotwórczych bezpośrednio na polimery. W podwyższonych temperaturach, często w obecności tlenu, prowadzi to w procesach rodnikowych do usieciowanego produktu:



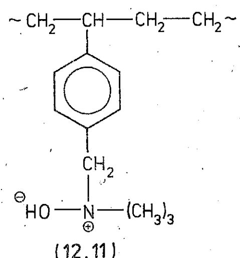
Mechanizm ten może też prowadzić do rozerwania łańcucha lub do destrukcji polimeru, co występuje często przy jego starzeniu.

Można też wykorzystać ten mechanizm do wprowadzania w łańcuch poliwęglowodoru nowych monomerów, czyli do szczepienia. Szczególną odmianą takiego szczepienia jest zaszczepianie np. do polietylenu krótkich łańcuchów innego monomeru, a zwłaszcza styrenu. Taki szcze-

piony kopolimer można następnie np. sulfonować, co prowadzi do powstania polielektrolitu. Folie z sulfonowanego (12.10) lub aminowanego (12.11) szczepionego styrenem polietylenu:



(12.10)



(12.11)

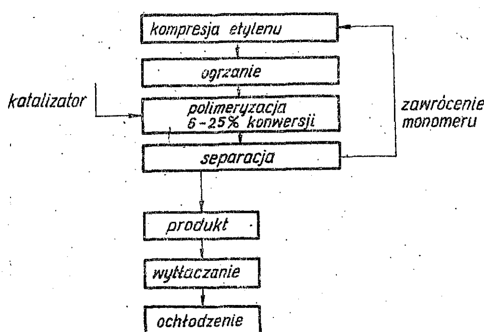
stosuje się jako membrany jonowymienne do elektrodializy. Proces elektrodializy polega na podłączeniu do anionowej i kationowej folii odpowiednich faz prądu elektrycznego, tak że błony stają się selektywnie przepuszczalne jedynie dla anionów lub kationów. Umożliwia to demineralizację roztworów. Inne membrany o specjalnej budowie mogą być selektywne również pod względem typu jonów mineralnych, tak że nadają się do rozdzielania mieszanin związków jonowych. Ostatnio bardzo popularne stały się tzw. sita molekularne. Może to być np. folia z polietylenu, mająca odpowiedniej wielkości pory, przez które przejdą na drodze dyfuzyjnej określone jony.

12.1.5. Ważniejsze przemysłowe aspekty otrzymywania polietylenu

Polietylen otrzymuje się na skalę przemysłową z uwzględnieniem specyfiki prowadzonego procesu. W procesach rodnikowych temperatura, a często i ciśnienie, powinno być dostosowane m.in. do stosunku szybkości zrywania i wzrostu łańcucha, np. dla polietylenu stosunek ten jest wielokrotnie niższy niż dla styrenu, przeto należy prowadzić polimeryzację etylenu w znacznie ostrzejszych warunkach. Rozwiązuje się to metodami ciągłymi lub periodycznymi, używając reaktorów rurkowych lub autoklawów. Proces sprowadza się do operacji jednostkowych przedstawionych na rys. 12.11.

Jest to najczęściej polimeryzacja blokowa, ale znane są rozwiązania w roztworze i suspensji, w tym również przy użyciu wody jako medium nośnego. W podobny sposób otrzymuje się też i kopolimery poliwęglowodorów.

W polimeryzacji jonowej prowadzi się proces w roztworze lub suspensji przy użyciu katalizatorów heterogenicznych lub homogenicznych.



Rys. 12.11. Schemat ideowy wysokociśnieniowej polimeryzacji etylenu

Oddzielenie produktu od katalizatora przebiega albo fizyczno-mechanicznie, albo przez rozkład wodą (np. katalizator Zieglera-Natty). Stosuje się polimeryzatory wieżowe i walcowe. W polimeryzacji stosuje się też kilkustopniowe metody. W pierwszym etapie doprowadza się lotne monomery do pewnego stopnia przereagowania w aparacie zamkniętym.(często produkt ten nazywa się niesłusznie „prepolimerem'', gdyż jest to roztwór w monomerze). Następnie roztwór poddaje się polimeryzacji w aparacie np. ciągłego działania, gdzie lotność monomeru nie będzie stanowić już utrudnień, dzięki dostatecznie dużej lepkości reagowanej mieszaniny.

12.1.6. Polipropylen

Otrzymuje się go w podobny sposób jak polietylen, z wyjątkiem procesów rodnikowych. Jest on związkiem bardziej podatnym na utlenianie. Znany jest jako produkt stereoregularny, ponieważ ma asymetryczny atom węgla. Syndiotaktyczny polipropylen, otrzymany przez Nattę wobec katalizatorów wanadowych, charakteryzuje się dużym stopniem uporządkowania struktury i wysoką temperaturą topnienia (475 K).

Jest on stosowany samodzielnie, np. folie i włókna, lub w kopolimerach, z których najważniejsze to z etylenem i terpolimery z etylenem i dienem (np. cyklopentadien, winyloinden), co umożliwia jego wulkanizację za pomocą typowych środków do wulkanizacji kauczuków. Są to elastomery o wysokich walorach technicznych.

12.1.7. Polizobutylen

Jest to kolejny poliwęglowodór w szeregu homologicznym. Jest on otrzymywany w skali technicznej wyłącznie przez polimeryzację jonową, np. wobec BF_3. Właściwości polimeru zależą od typu i ilości katalizatora, co przedstawia tab. 12.18.

Tabela 12.18

Wpływ katalizatorów na właściwości poliizobutylenu

Katalizator		Czas polimeryzacji	Wydajność, %	Masa cząsteczkowa produktu
typ	ilość, %			
BF_3	0,05	sekundy	100	150 000
$AlBr_3$	0,05	5 min	90	150 000
$TiCl_4$	0,12	20 h	50	100 000
$SnCl_4$	1,5	50 h	18	12 000

Tabela 12.19

Wpływ temperatury polimeryzacji izobutylenu wobec BF_3 na masę cząsteczkową polimeru

T, K	$\bar{M}$	T, K	$\bar{M}$
263	10 000	197	80 000
233	25 000	168	220 000

Jak to wynika z tab. 12.18 i 12.19, można w dużym stopniu regulować wielkość masy cząsteczkowej poliizobutylenu. Jest to ważne ze względu na dużą zależność wielu właściwości mechanicznych poliizobutylenu od jego masy cząsteczkowej (tab. 12.20).

Tabela 12.20

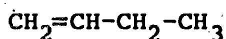
Wpływ masy cząsteczkowej na niektóre właściwości poliizobutylenu

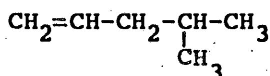
$\bar{M}$	Odporność na zerwanie, MPa	Pozostałość po wyciągnięciu, %	Twardość wg szkła
100 000	2	50	27
200 000	6	2	35

Najczęściej używa się poliizobutylenu o masie cząsteczkowej od 100 tys. do 500 tys. Jest to elastomer nasycony. Można go sieciować w obecności inicjatorów rodnikotwórczych. Znane są też przemysłowe produkty, zwane kauczukami butylowymi, które są kopolimerami izobutylenu z małymi ilościami butadienu. Dzięki temu produkty te mogą być wulkanizowane siarką.

12.1.8. Polimery z monomerów winylowych o dłuższym podstawniku węglowodorowym

Ważniejsze metody otrzymywania polimerów tego typu zostały przedstawione w tab. 12.7. Otrzymuje się je głównie za pomocą katalizatorów Zieglera-Natty. Z licznych związków tego typu najpopularniejsze są polimery z butenu-1 [wzór (12.12)] oraz 4-metylopentenu-1 [wzór (12.13)]:

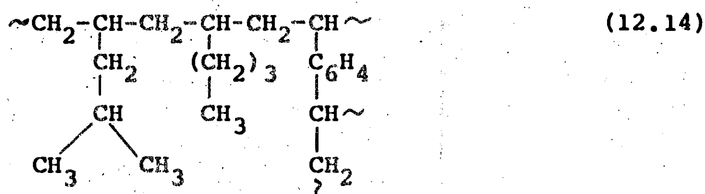

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$


$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

(12.12) (12.13)

Polimery z tych monomerów odznaczają się regularną strukturą, w pewnym stopniu przypominają właściwości polietylenu i polipropylenu.

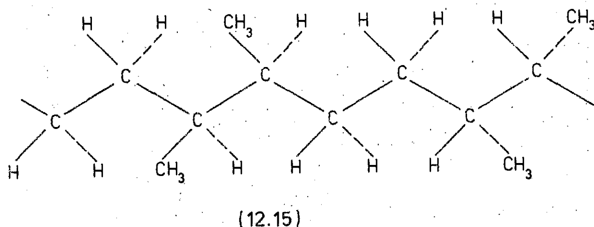
Poli-4-metylopenten-1 otrzymywany jest przez polimeryzację w roztworze w cykloheksanie wobec układu katalitycznego składającego się z równoważnych ilości czterochlorku tytanu oraz czterododecylolitoglinu. Polimeryzacja przebiega łatwo i szybko. Produkt odznacza się jednak zbyt dużą lepkością, tak że do wielu celów, np. otrzymywania włókien, konieczne jest uprzednie degradowanie polimeru, przez wygrzewanie w temp. 570 K w próżni. Produkt taki daje się formować do włókien odznaczających się wyjątkowo dużym stopniem zorientowania oraz dużą wytrzymałością mechaniczną. Produkty te są na ogół trudno rozpuszczalne. Dobre rezultaty w rozpuszczaniu uzyskuje się przy użyciu polimerów z α-olefin z dłuższymi bocznymi łańcuchami. Otrzymywane są również kopolimery 4-metylopentenu-1 z innymi α-olefinami jako komonomerami (10-20%): heksenem-1, pentenem-1 lub oktadecenem-1. Znane są też terpolimery 4-metylopentenu-1 z heksenem-1 i dwuwinylobenzenem, które (po odlaniu np. w kształt folii) zdolne są do przestrzennego usieciowania w temp. 500 K, wskutek uaktywnienia wolnych grup winylowych dwuwinylobenzenu:



(12.14)

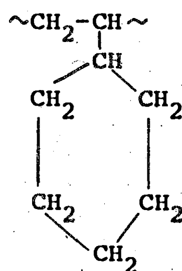
Tego rodzaju kopolimery można łatwo otrzymać w postaci regularnej.

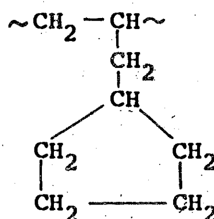
Stereospecyficzna kopolimeryzacja etylenu z butenem-2 prowadzi np. do kopolimeru treodwuizotaktycznego:

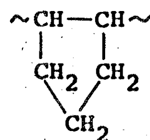


(12.15)

Ważną grupę poliwęglowodorów stanowią poliolefiny cykloalifatyczne. Mogą to być związki otrzymane przez polimeryzację, głównie jonową, monomerów (tab. 12.8) będących pochodnymi etylenu, np. poliwinylocykloheksan (12.16), lub propylenu, np. poli-3-cyklopentylopropan (12.17):

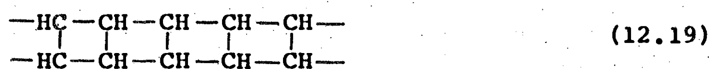






(12.16) (12.17) (12.18)

Możliwe jest także wytworzenie pierścieni cykloalifatycznych bezpośrednio w polimerze przez jego przemiany chemiczne. Przykładem tego może być wewnętrzna cyklizacja polietylenu (12.18) pod działaniem promieni γ. Powstały związek jest pochodną policyklopentenu. Jeszcze bardziej rozwinięta cyklizacja występuje w polimerach o podwojonych łańcuchach typu:



(12.19)

Procesy prowadzące do powstania takich polimerów nazywa się c y k l o p o l i m e r y z a c j ą (patrz również polimeryzacje dienów).

12.2. POLIWĘGLOWODORY NIENASYCONE

Jest to bardzo interesująca i ważna technologicznie duża grupa polimerów. Można je podzielić według ich składu na polimery:

1) alifatyczne,
2) aromatyczno-alifatyczne,
3) aromatyczne.

Można je też podzielić według liczby wiązań podwójnych. Obecność wiązań podwójnych w polimerze często wzbogaca możliwości jego modyfikacji, usieciowania, łączenia z innymi polimerami, szczepienia, wprowadza też specyficzne właściwości, jak możliwość występowania odmian stereoizomerycznych, izomerii *cis-trans*, dużych elastyczności, a także - w dostatecznie sprzężonych układach - zjawisk półprzewodnictwa elektrycznego, fotoprzewodnictwa i ogólnie ciekawych właściwości magnetycznych. Układy polimerów skarbonizowanych do sprzężonych układów w płaszczyznach i przestrzeni charakteryzują się szczególnie wysoką odpornością termiczną, rzędu 2-3 tys. K.

12.2.1. Alifatyczne poliwęglowodory nienasycone

Można w tej grupie wyróżnić polimery o wiązaniach wielokrotnych:

1) sprzężonych lub izolowanych,
2) znajdujących się w łańcuchu głównym lub bocznym, a także o wiązaniach:

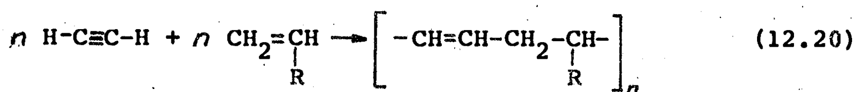
a) podwójnych,
b) potrójnych.

Polimery takie mogą być otrzymywane:

a) bezpośrednio z monomerów,
b) w wyniku modyfikacji chemicznej polimerów.

Polimery z wiązaniami podwójnymi otrzymuje się licznymi drogami, z których ważniejsze są następujące.

1. Kopolimeryzacja acetylenu z monomerami o wiązaniu podwójnym, prowadząca do powstania kopolimerów o izolowanych wiązaniach podwójnych w polimerze:



$$n\ H{-}C{\equiv}C{-}H + n\ CH_2{=}\underset{R}{CH} \rightarrow \left[-CH{=}CH{-}CH_2{-}\underset{R}{CH}-\right]_n \qquad (12.20)$$

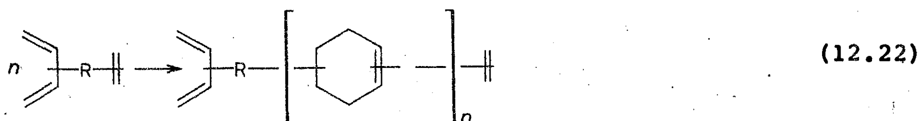
2. Bardzo atrakcyjna jest polimeryzacja jonowa lub rodnikowa acetylenu lub jego homologów. Prowadzi ona do powstania polimerów o sprzężonych wiązaniach podwójnych w łańcuchu:



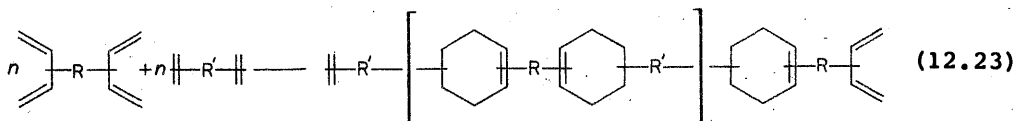
$$n\ HC{\equiv}\underset{R}{C} \rightarrow \left[-CH{=}\underset{R}{C}H-\right]_n \qquad (12.21)$$

Są to zabarwione proszki o niedużych masach cząsteczkowych.

3. Również od niedawna popularna jest cyklopolimeryzacja (12.22) i kopolimeryzacja Dielsa-Aldera (12.23):

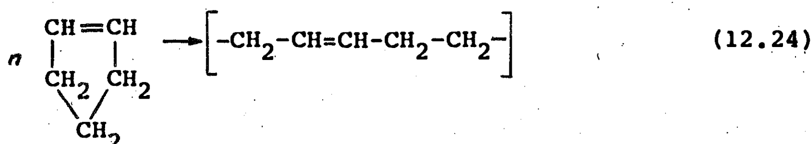


(12.22)



(12.23)

4. Polimery te można otrzymać przez otwieranie na katalizatorach Zieglera nienasyconych związków cyklicznych bez naruszenia ich wiązań podwójnych. Przykładem tego jest polimeryzacja cyklopentenu do polimeru zwanego polipentamerem:

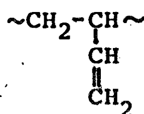


$$n\ \text{cyklopenten} \rightarrow \left[-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2-\right] \qquad (12.24)$$

Te interesujące, nowe polimery otrzymane wobec katalizatorów typu $[MoCl_5 + Al(C_2H_5)_3]$ mają strukturę *cis*, a wobec katalizatorów $[WCl_6 + Al(C_2H_5)_3]$ - strukturę *trans*.

5. Szeroko znana i stosowana polimeryzacja i kopolimeryzacja monomerów dienowych również prowadzi do polimerów z wiązaniem podwójnym w łańcuchu głównym (12.25) lub bocznym (12.26):

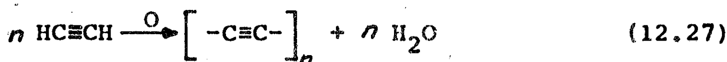




$\sim CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\sim$ (12.25)

$\sim CH_2{-}CH(CH{=}CH_2)\sim$ (12.26)

Poliwęglowodory o wiązaniach potrójnych ostatnio stają się obiektem coraz większego zainteresowania, zwłaszcza w związku z techniką półprzewodników i innych zastosowań. Jednym z ciekawszych przedstawicieli tego typu polimerów jest tzw. karbin, otrzymany przez utleniającą dehydropolimeryzację acetylenu:



$$n\ HC\equiv CH \xrightarrow{O} \left[-C\equiv C-\right]_n + n\ H_2O \qquad (12.27)$$

Jest to nowy typ polimeru, w postaci czarnego proszku, który w temp. 2570 K przechodzi w grafit. Polimer ma właściwości elektropółprzewodnikowe, a także fotoprzewodnikowe.

Z drugiej grupy metod otrzymywania nienasyconych poliwęglowodorów alifatycznych przez modyfikację polimerów przede wszystkim będą ciekawe dwie następujące:

1) wewnątrzcząsteczkowe odwodnienie hydroksylowych pochodnych poliwęglowodorów, np. polialkoholu winylowego:



$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\sim \xrightarrow[-H_2O]{} \sim CH{=}CH\sim \qquad (12.28)$$

2) wewnątrzcząsteczkowa dehydrogenacja lub dehydrochlorogenacja odpowiednich polimerów, np. polichlorku winylu:



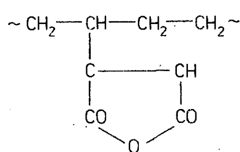
$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\sim \xrightarrow[-HCl]{CoO} \sim CH{=}CH\sim \qquad (12.29)$$

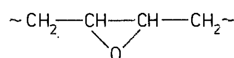
12.2.2. Polimery z monomerów dwuwinylowych

Jest duża grupa polimerów i kopolimerów poliwęglowodorowych, od polibutadienu i naturalnego kauczuku, *cis* - poliizoprenu począwszy. Polimeryzacja może przebiegać według innych mechanizmów, które zostały omówione w części teoretycznej skryptu oraz podane w tab. 12.11-12.14, z których widać, jak można wpływać na budowę, mikrostrukturę i konformację produktu. Liczne z tych produktów mają zastosowanie jako elastomery sieciowane za pomocą wulkanizatorów siarkowych.

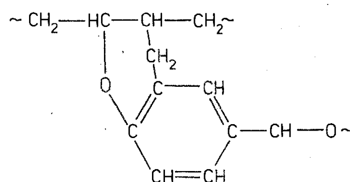
Znane są też produkty modyfikacji tych polimerów, w której wykorzystuje się ich wiązanie podwójne. Otrzymuje się w ten sposób cenne produkty przez szczepienie np. styrenu, addycję nienasyconych związków, jak np. bezwodnika maleinowego (12.30) lub żywicy fenolowo-formaldehydowej (12.31). Interesująca jest droga modyfikacji poprzez

epoksydowanie wiązań podwójnych (12.32) do cennych produktów, które następnie mogą być modyfikowane, tak jak żywice epoksydowe:



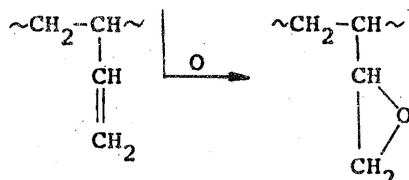


(12.31)



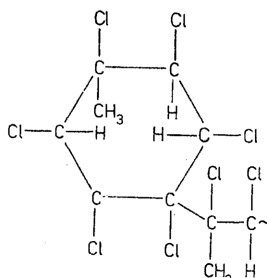
(12.32)

Podobnie mogą być modyfikowane polimery i kopolimery butadienu-1,2 lub jego homologów i analogów:



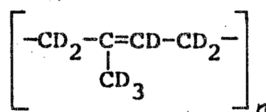
(12.33)

Ważna jest też droga modyfikacji tych polimerów przez chlorowanie, przy czym kauczuk naturalny - poliizopren - ulega jednoczesnej izomeryzacji:



(12.34)

Podobnie zachowuje się również syntetyczny poliizopren. Można też cyklizować te związki bez chlorowania do tzw. cyklokauczuków. Do ciekawych odmian tego typu polimerów należy modna ostatnio grupa deuterowanych polimerów, jak np. polideuteroizopren:



(12.35)

12.3. POLIWĘGLOWODORY Z UKŁADAMI AROMATYCZNYMI

Obecność w łańcuchu pierścieni aromatycznych w specjalny sposób wpływa na właściwości polimeru, powodując zmniejszanie giętkości

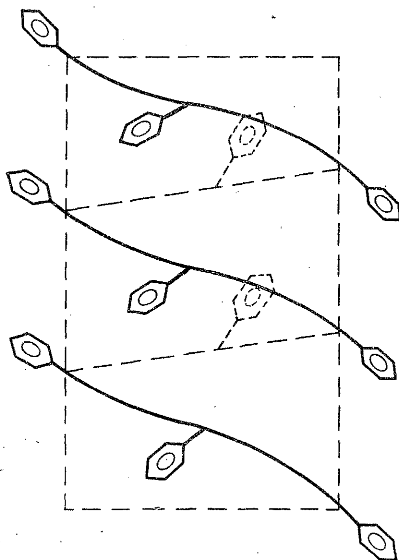
oraz palności a zwiększanie twardości. Polimery te można podzielić według położenia pierścienia aromatycznego w łańcuchu na:

1) polimery z pierścieniem w łańcuchu bocznym,
2) polimery z pierścieniem w łańcuchu głównym:
   a) pojedynczym,
   b) podwojonego.

Do pierwszej grupy należą polimery otrzymane z monomerów aromatycznych mających boczne grupy zdolne do samodzielnej polimeryzacji, jak np. winylową, allilową, alkinową, dienową. Mogą to być związki jednopierścieniowe, jak styren, a także dwu- i więcej pierścieniowe, jak np. winylonaftalen czy winyloantracen. Mogą to być również homologi tych monomerów, jak np. α-metylostyren lub winylotoluen. Interesujące są również wielowinylowe pochodne aromatyczne, jak dwuwinylobenzen. Duże możliwości w tym zakresie stworzyło zastosowanie katalizatorów Zieglera-Natty (tab. 12.9).

12.3.1. Polistyren

Polistyren należy do najstarszych i najważniejszych reprezentantów tej grupy poliwęglowodorów. Otrzymywany jest zarówno przez polimeryzację rodnikową jak i jonową. Może też być inicjowany termicznie, radiacyjnie, np. za pomocą ^{60}Co do 50% przereagowania, a potem już samoczynnie lub katalitycznie. Łańcuch polimeru ma kształt spirali (rys. 12.12).

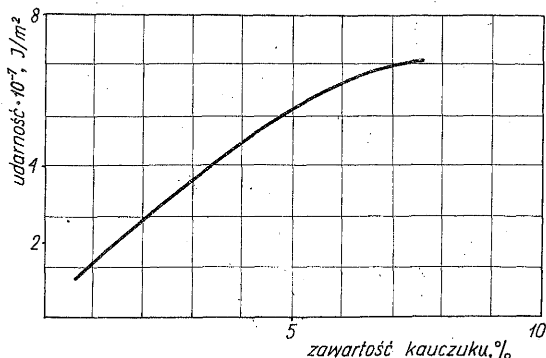


Rys. 12.12. Przestrzenny układ łańcucha polistyrenu

Interesujące są izotaktyczne polistyreny, których mikrostrukturę i konformację podano w tab. 12.9. Znane są też telomery styrenowe (patrz rozdz. 5).

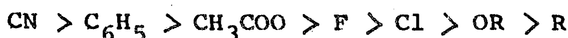
Bardzo popularne są kopolimery styrenu, statystyczne i blokowe, otrzymywane przez ,,żyjące'' polimery na katalizatorach Szwarca. Do najważniejszych kopolimerów styrenu zalicza się związki z butadienem, znane jako kauczuki, a także kopolimery: styren-akrylonitryl lub terpolimery akrylonitryl-butadien-styren, tzw. ABS, oraz styren-bezwodnik maleinowy, tzw. MBS.

Terpolimery ABS i MBS otrzymywane są albo techniką prostej kopolimeryzacji, albo szczepienia trzeciego monomeru lub nawet kopolimeru na kopolimerze styrenu. Są to związki o bardzo atrakcyjnych właściwościach technicznych. Mieszanki polistyrenowo-kauczukowe lub zeszczepy butadienowo-polistyrenowe prowadzą do powstania tzw. wysokoudarowego polistyrenu (rys. 12.13).



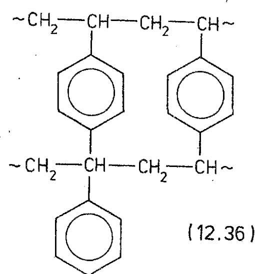
Rys. 12.13. Wpływ zawartości kauczuku na odporność na uderzenie modyfikowanego polistyrenu

Pochodne styrenu podstawione w położenie β są trudne do polimeryzacji, np. β-metylostyren. Styreny podstawione w położeniu α również nie należą do monomerów polimeryzujących łatwo. Pochodne styrenu w pierścieniu aromatycznym mogą być bardzo liczne. Szybkość polimeryzacji jest zależna od położenia, polarności i rozmiarów podstawnika i rośnie dla podstawników w szeregu:

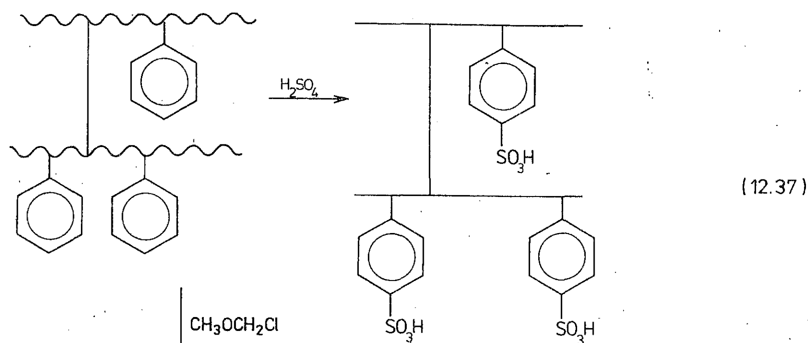


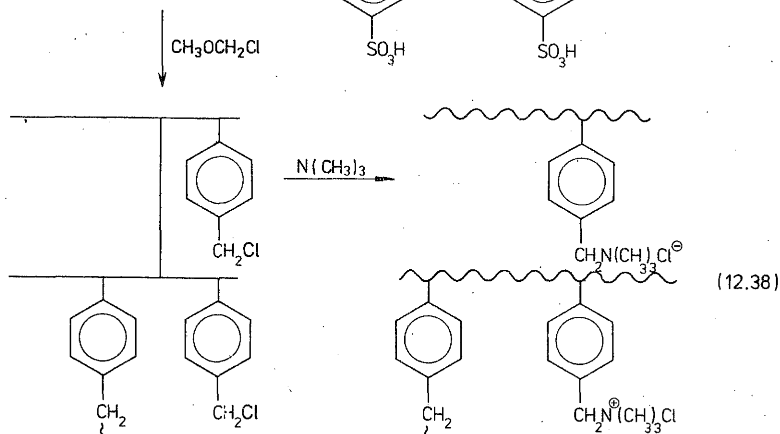
$$CN > C_6H_5 > CH_3COO > F > Cl > OR > R$$

Wartości powyższe wpływają na fizyczne właściwości polimeru, jak np. T_g, która wzrasta w miarę zwiększania się elektroujemności podstawników. Wielowinylowe monomery, jak dwuwinylobenzen, stosowane są jako środki sieciujące inne dwufunkcyjne monomery, np. styren:



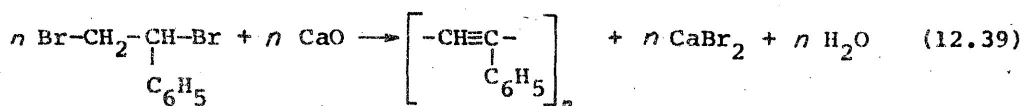
Na bazie polistyrenu modyfikowanego chemicznie otrzymuje się szereg polielektrolitów. Jeśli takie modyfikacje przeprowadzić na usieciowanym kopolimerze (12.36), to wówczas powstanie nierozpuszczalny polielektrolit, zwany wymieniaczem jonowym. Wymieniacz, który wymienia kationy, nazywa się k a t i o n i t e m [wzór (12.37)], a aniony - a n i o n i t e m [wzór (12.38)]:





Jonity polistyrenowe odznaczają się dobrymi właściwościami, zwłaszcza mechanicznymi, i należą do grupy najbardziej popularnych wyrobów tego rodzaju.

Interesującą nienasyconą odmianą polistyrenu jest związek otrzymany w reakcji α,β-dwubromoetylobenzenu z tlenkiem wapnia:

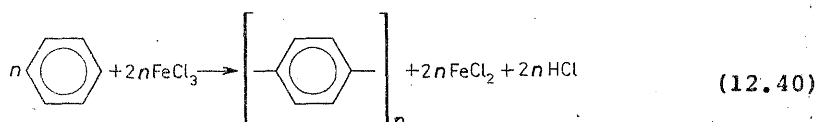


Mechanizm reakcji najprawdopodobniej polega na przejściu przez stadium odszczepienia dwóch cząsteczek bromowodoru i wytworzeniu fenylowej pochodnej acetylenu, która *in statu nascendi* tworzy polimer.

12.3.2. Poliwęglowodory z układem aromatycznym w łańcuchu głównym

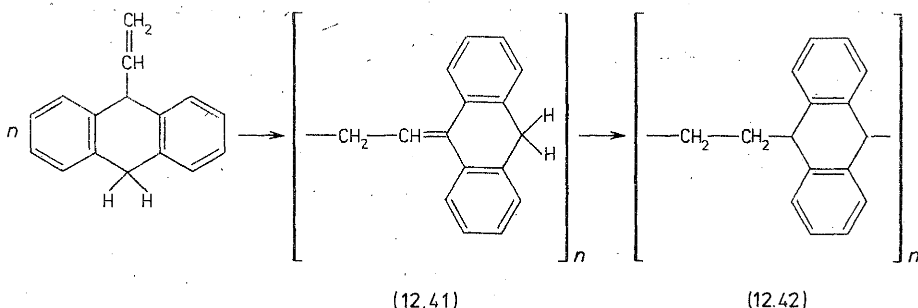
Jest to grupa polimerów o szczególnie dobrych właściwościach termicznych i dobrej odporności.

Poważną podgrupę stanowią polifenyle lub ogólnie poliaryle, w których łańcuchy są zbudowane wyłącznie z pierścieni aromatycznych. Przykładem jest utleniająca dehydropolimeryzacja benzenu w obecności chlorku żelazowego jako utleniacza:



(12.40)

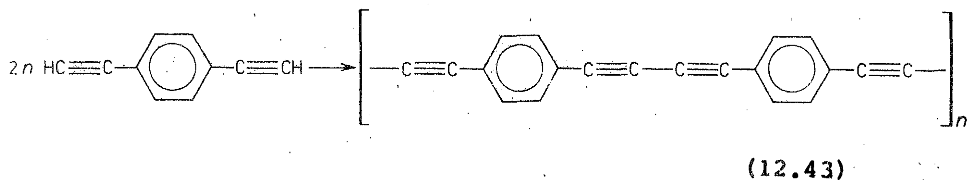
Możliwe jest też takie skierowanie polimeryzacji monomerów winyloaromatycznych, aby następowało wykorzystanie zdolności migracyjnej jednego z atomów wodoru pierścienia. Interesującym takim przykładem jest polirekacja 9-winyloantracenu w obecności takich katalizatorów, jak np. $TiCl_4$, $AlBr_3$, BF_3:



(12.41) (12.42)

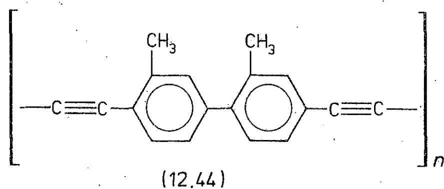
Układ ten reaguje jak 1,3,5-trienowy [wzór (12.41)].

Również przez dehydropolimeryzację otrzymuje się całą klasę polimerów aromatycznych z układami alifatycznych wiązań potrójnych w łańcuchu. I tak przez polimeryzację *p*-dwuetynylobenzenu otrzymuje się polimer:

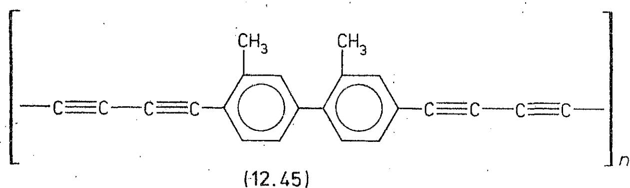


(12.43)

Znane są liczne inne podobne polietynyloaryleny:



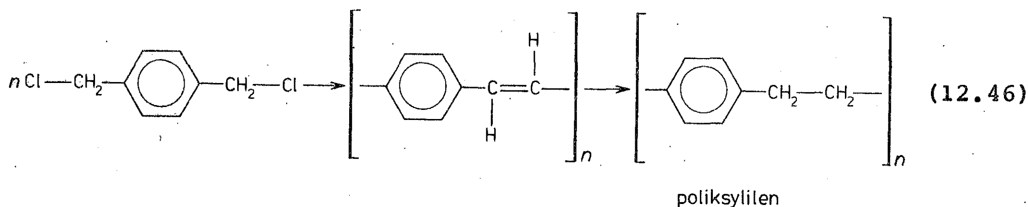
(12.44)



(12.45)

Związki te mają w całym łańcuchu sprzężone elektrony π (z układów alifatycznych i aromatycznych), stąd odznaczają się one wysokimi wartościami półprzewodnictwa elektrycznego i fotoprzewodnictwa (wielkość siły fotoelektromotorycznej w UV i w widzialnym świetle rzędu 10 μV).

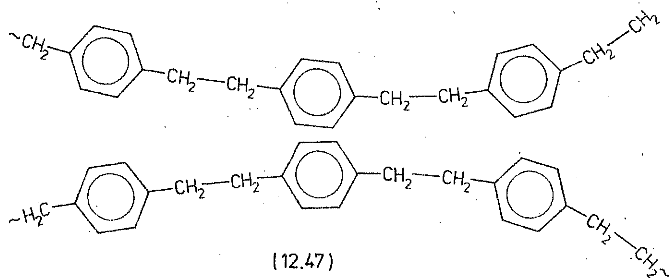
Również ciekawa jest droga otrzymania takich polimerów przez odszczepianie fluorowca. Produkt można uwodornić do poliksylilenu:



(12.46)

poliksylilen

Poliksylileny są bezpostaciowe, jednak w temp. 210-410 K przekształcają się one w formę krystaliczną. Topią się w próżni w temp. 682--693 K. Na powietrzu w tych temperaturach ulegają rozkładowi, a także usieciowaniu (tab. 12.21). Proces ten przebiega w interesujący sposób cyklicznego skrzyżowania się z sobą 2-3 łańcuchów:



(12.47)

Tabela 12.21

Temperatury rozkładu niektórych polimerów

Polimer	Temperatura mięknienia, K	Temperatura półrozkładu, K (w czasie 30 min)
Polistyren	418-430	637
Poli-α-metylostyren	430	560
Polibenzylen	530-550	700
Poli-*p*-ksylen	630-675	705
Polietylen	405	680
Policzterofluoroetylen	600	780
Polimetakrylan metylu	450	600

13. POLIMERY ZAWIERAJĄCE FLUOROWCE

Obecność fluorowca w polimerze nadaje mu cenne właściwości: samogaśnięcie, odporność na czynniki agresywne, najczęściej wodę, kwasy a nawet alkalia.

Fluorowcopolimery można otrzymać dwiema metodami:

a) przy użyciu monomerów zawierających fluorowiec,

b) przez wprowadzenie fluorowca do polimeru.

Polimery otrzymane z monomerów zawierających fluorowiec stanowią stosunkowo dużą grupę związków różniących się zarówno typem fluorowca, jak i sposobem połączenia go z monomerem. Ważniejsze typy takich związków przedstawia tab. 13.1. Liczba polimerów zawierających fluorowce jest uwielokrotniona liczbą kombinacji wymienionych pomiędzy takimi samymi lub innymi monomerami w kopolimerach.

Tabela 13.1

Ważniejsze polimery zawierające fluorowiec

Monomer (nazwa)	Polimer (wzór)
Chlorek winylu	$\sim CH_2-CH(Cl)\sim$
Chlorek winilidenu	$\sim CH_2-CCl_2\sim$
Fluorek winylu	$\sim CH_2-CH(F)\sim$
Fluorek winilidenu	$\sim CH_2-CF_2\sim$
Trójfluorochloroetylen	$\sim CF_2-CClF\sim$
Czterofluoroetylen	$\sim CF_2-CF_2\sim$

cd. tab. 13.1

Monomer (nazwa)	Polimer (wzór)
Sześciofluoropropylen	$\sim CF_2-CF(CF_3)\sim$
Perfluoroizobutylen	$\sim C(CF_3)_2-CF_2\sim$
Trójfluoroizopren	$\sim CH_2-C(CF_3)=CH-CH_2\sim$
Trójfluorochlorobutadien	$\sim CF_2-CF=CCl-CH_2\sim$
Czterofluoroallen	$\sim CF_2-C(=CF_2)-CF_2-C(=CF_2)\sim$
Kwas poli-α-chloroakrylowy	$\sim CH_2-C(Cl)(COOH)\sim$
Poliepichlorohydrynogliceryny	$\sim CH_2-CH(CH_2Cl)-O\sim$
Poliester z kwasu czterochloroftalowego	$\sim O-R-O-CO-C_6Cl_4-CO\sim$
Poliepoksyd z chlorodianu	$\sim O-C_6Cl_4-CH(CCl_3)-C_6Cl_4-O\sim$

13.1. POLICHLOREK WINYLU

Do najpopularniejszych polimerów tej grupy należy niewątpliwie polichlorek winylu. Jest on produkowany w masowej skali, a jego zastosowanie nie pomija żadnej z dziedzin, od twardego polichlorku

winylu (tzw. winiduru) po folie z PCW zmiękczonego dodatkiem odpowiednich plastyfikatorów. Produkty chlorowania PCW, zawierające do 60-65% chloru, są dobrze rozpuszczalne, wytwarza się z nich cenne włókna, kleje lub powłoki odporne na ogień, czynniki atmosferyczne i chemikalia, jak np. wodne roztwory kwasów.

Polimeryzację chlorku winylu prowadzi się różnymi metodami, w tym również w bloku, chociaż jest ona trudna do realizacji z powodu tendencji do sklejania się cząsteczek polimeru w porowatą masę. Tylko nieliczni producenci prowadzą blokową polimeryzację chlorku winylu.

Najczęściej produkuje się PCW metodą suspensyjną. Jest to bowiem proces, w którym nie tylko że polimer jest łatwiejszy do oczyszczenia niż np. w polimeryzacji emulsyjnej, ale i za pomocą specjalnych dodatków możliwe jest dokonywanie celowych zmian struktury i morfologii, a więc i właściwości produktu. Dużą w tym rolę odgrywają stabilizatory suspensji, które dobiera się z całą starannością, uwzględniając takie aspekty, jak:

a) bierność chemiczną wobec procesu polimeryzacji,

b) dostatecznie duże siły międzycząsteczkowe z monomerem a potem i polimerem,

c) umiarkowana czynność powierzchniowa,

d) określone podwyższenie lepkości fazy wodnej.

Do typowych stabilizatorów suspensji zalicza się: wodorotlenek magnezu, polialkohol winylowy, metylo- lub karboksymetylocelulozę, kopolimery bezwodnika maleinowego, żelatynę, czasem poliwinylopiroliden. Dodawane są też dodatki uzupełniające, jak emulgatory stabilizatory fazy stałej, np. sole baru, kadmu, antyutleniacze, regulatory pH i ewentualnie regulatory stopnia polimeryzacji. Używa się inicjatorów rodnikowych, zwłaszcza nadtlenków, azo-bis-izobutyronitrylu.

Również popularny jest sposób polimeryzacji PCW w emulsji. Prowadzi się go według typowych wzorów. Produkt jest bardziej zanieczyszczony i o gorszych licznych właściwościach od suspensyjnego, ale o mniejszym ziarnie, co w niektórych metodach przetwórczych jest wygodne, np. do tworzenia plastyfikatów z plastyfikatorami.

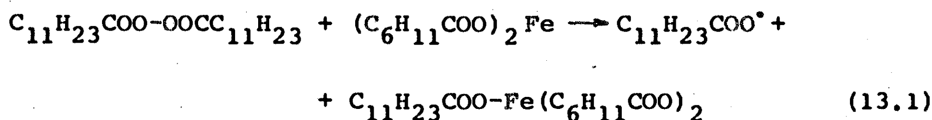
Istotnym problemem jest zwiększenie odporności termicznej PCW, co można zrealizować np. przez zwiększenie stereoregularności polimeru. Użycie w tym celu katalizatorów koordynacyjnych jest raczej kłopotliwe, ze względu na uboczne reakcje atomów chloru z metalem

katalizatora. Jednym ze sposobów jest obniżanie temperatury procesu. W związku z tym prowadzone są badania nad zastosowaniem nowych inicjatorów redoksowych, a także mieszania inicjatorów z aktywatorami rozkładu. Na przykład wodoronadtlenek izopropylobenzenu w mieszaninie z solą Mohra lub alkalicznym kapronianem żelaza i kwasem askorbinowym inicjuje proces już w temp. 250 K. Powstały tą drogą PCW ma lepsze właściwości termiczne. Ustalono szereg aktywności inicjatorów i aktywatorów:

nadtlenki: lauroilu > benzoilu > wodorotlenek kumenu

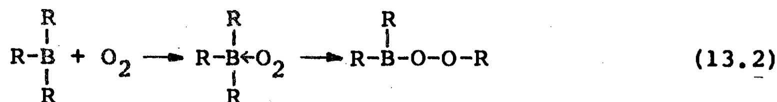
sole: Fe > Cu > Ni > Co > Mn ≫ Cr, Ag

Przebieg generacji rodników w takim zestawie przedstawia przykład:

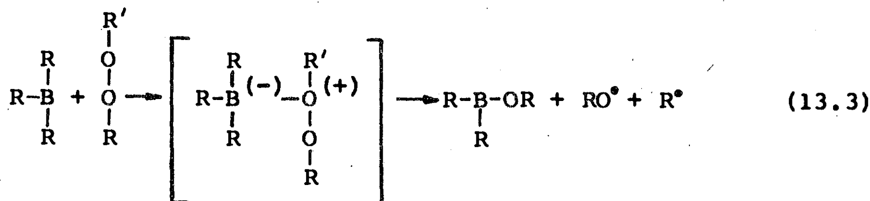


$$C_{11}H_{23}COO{-}OOCC_{11}H_{23} + (C_6H_{11}COO)_2Fe \longrightarrow C_{11}H_{23}COO^{\bullet} + C_{11}H_{23}COO{-}Fe(C_6H_{11}COO)_2 \qquad (13.1)$$

Stwierdzono, że poza tym na odporność cieplną polimeru PCW wpływa zawartość wody i metanolu w mieszaninie reakcyjnej (przy zbyt dużej zawartości metanolu następuje rozpuszczenie w nim monomeru). Stwierdzono także, że zbyt duża zawartość w PCW niskich frakcji obniża jego właściwości cieplne. Należy więc prowadzić proces w sposób zwiększający stopień polidyspersyjności produktu. Nowym kierunkiem jest polimeryzacja PCW w roztworze kumenu w obecności stałego nadtlenku niklu. Prowadzi to do powstania produktu o dużym stopniu syndiotaktyczności i odporności termicznej wyższej niż w innych metodach. Równie dobre rezultaty otrzymano stosując mieszaninę nadtlenku niklu i trójetyloglinu, a także związków metaloorganicznych z tlenem. Do interesujących rezultatów prowadzi użycie związków boroorganicznych w obecności tlenu lub innych utleniaczy, w tym również nadtlenków. Związki boroorganiczne tworzą z utleniaczami przejściowe kompleksy, rozkładające się następnie do związków wolnorodnikowych:

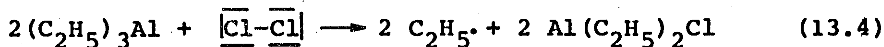


$$R_3B + O_2 \longrightarrow R_3B{\leftarrow}O_2 \longrightarrow R_2B{-}O{-}O{-}R \qquad (13.2)$$



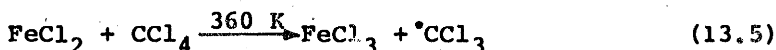
$$R_3B + R'{-}O{-}O{-}R \longrightarrow \left[R_3B^{(-)}{-}O^{(+)}(R'){-}O{-}R \right] \longrightarrow R_2B{-}OR + RO^{\bullet} + R^{\bullet} \qquad (13.3)$$

a także

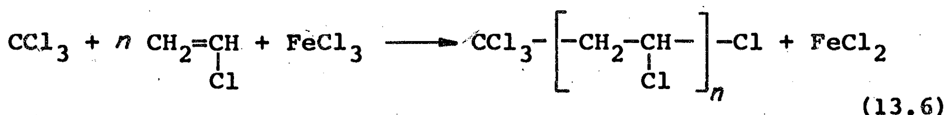


$$2(C_2H_5)_3Al + |\overline{Cl}-\overline{Cl}| \longrightarrow 2\ C_2H_5^{\bullet} + 2\ Al(C_2H_5)_2Cl \qquad (13.4)$$

W opracowaniu są również rozwiązania przez radiację. Duże perspektywy ma metoda inicjacji UV i promieniami γ. PCW o dużej krystaliczności otrzymuje się w obecności specjalnych dodatków, jak np. aldehydów, fluorowcowęglowodorów, np. CCl_4. Dobre rezultaty uzyskano w telopolimeryzacji chlorku winylu z CCl_4 w obecności $FeCl_2$:



$$FeCl_2 + CCl_4 \xrightarrow{360\ K} FeCl_3 + {}^{\bullet}CCl_3 \qquad (13.5)$$

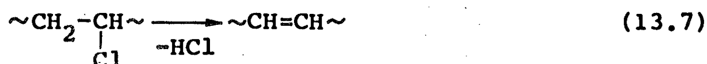


$$CCl_3 + n\ CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{CH} + FeCl_3 \longrightarrow CCl_3-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{CH}-\right]_n-Cl + FeCl_2 \qquad (13.6)$$

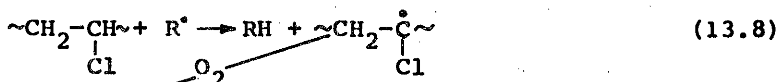
Powstałe tą drogą polimery PCW mają odporność cieplną podwyższoną do temp. 373 K.

<u>Stabilność PCW.</u> Jest ona oceniana miarą łatwości odszczepiania się chlorowodoru lub chloru. Jest to bardzo ważna cecha, ponieważ z wydzielaniem się z polimeru chlorowodoru, np. pod działaniem światła lub ciepła, produkt zatraca swoje właściwości, otoczenie zaś może zostać skorodowane.

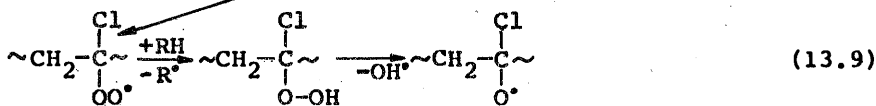
Dehydrochlorogencja PCW jest reakcją autokatalityczną, rodnikową. Może to doprowadzić nawet do usieciowania [wzór (13.10)], utlenienia produktu [wzory (13.7), (13.8)] lub rozpadu degradacyjnego [wzory (13.9), (13.12)]. Mogą też pojawić się w polimerze grupy hydroksylowe lub karbonylowe:



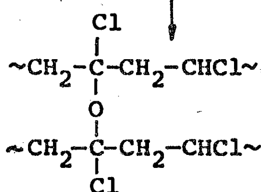
$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{CH}\sim \xrightarrow[-HCl]{} \sim CH{=}CH\sim \qquad (13.7)$$



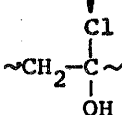
$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{CH}\sim + R^{\bullet} \longrightarrow RH + \sim CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\bullet}{C}}\sim \qquad (13.8)$$



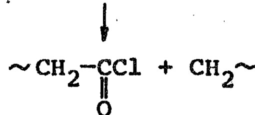
$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle OO^{\bullet}}{\overset{\displaystyle Cl}{C}}\sim \xrightarrow[-R^{\bullet}]{+RH} \sim CH_2-\underset{\displaystyle O-OH}{\overset{\displaystyle Cl}{C}}\sim \xrightarrow[-OH^{\bullet}]{} \sim CH_2-\underset{\displaystyle O^{\bullet}}{\overset{\displaystyle Cl}{C}}\sim \qquad (13.9)$$



$$\begin{array}{c}\sim CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{C}-CH_2-CHCl\sim \\ | \\ O \\ | \\ \sim CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{C}-CH_2-CHCl\sim\end{array}$$



$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle Cl}{C}}\sim$$

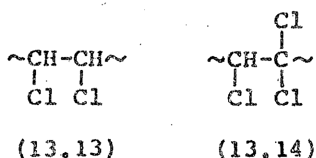


$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}Cl} + CH_2\sim$$

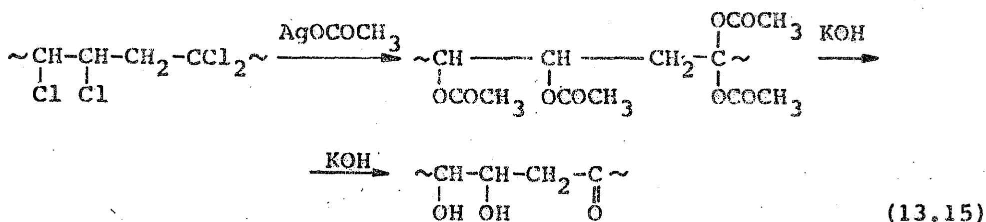
(13.10) (13.11) (13.12)

W odpowiednio wysokich temperaturach polichlorek winylu ulega całkowitej dehydrochlorogenacji, usieciowaniu i aromatyzacji. Produkt taki nabywa wtedy cech półprzewodnika. W celu zapobieżenia niepożądanym rozkładom PCW stosuje się dodatki specjalnych stabilizatorów, jak epoksydowane oleje, sole kadmowe kwasów tłuszczowych itp.

Omówione przemiany należą do procesów chemicznej modyfikacji PCW. Reakcji takich jest znacznie więcej. Ważnym technicznie procesem jest chlorowanie PCW. Realizuje się je przez działanie środkiem chlorującym, np. gazowym chlorkiem sulfurylu, w obecności katalizatorów, na roztwór polichlorku winylu w inertnym rozpuszczalniku. Z powodu dużych lepkości roztworów do chlorowania używa się stosunkowo rozcieńczonych roztworów, rzędu 6-10% PCW. Po zakończeniu procesu produkt wytrąca się z roztworu, np. przez dodatek rozcieńczalnika. Przebieg chlorowania jest skomplikowany, tak jak wszystkich polimerów. W pracach autora wykazano występowanie w czasie chlorowania szeregu procesów równoległych, jak przyłączanie i podstawianie chloru i chlorowodoru, degradacja, często usieciowanie. W przypadku PCW główną reakcją jest podstawianie chlorem atomów wodoru. Powstaje wówczas produkt zawierający głównie struktury 1,1-dwuchloroetylenu [wzór (13.13)]. Wykazano jednak występowanie domieszek innych struktur, np. winilidenu [wzór (3.14)]:



Obecność ich wykazano podczas reakcji chlorowanego PCW z bezwodnym octanem srebra i hydrolizy powstałego poliooctanu do polialkoholu:



Występujące w nim układy karbonylowe wykazały obecność układu dwóch atomów chloru w polimerze chlorowanym.

Atomy chloru polichlorku winylu można stosunkowo łatwo wymienić, co zostało wykorzystane do dalszej modyfikacji polichlorku winylu. Przez wymianę atomów chloru na inne podstawniki, jak w reakcji z wę-

glowodorami (13.16), powstają produkty o nowych właściwościach. Reakcje z amoniakiem prowadzą do poliamin [wzór (13.17)], a nawet do usieciowania [wzór (13.18)]:

$$\sim CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}\sim \begin{cases} \xrightarrow[AlCl_3]{+RH} \sim CH_2-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}\sim \\ \xrightarrow{+NH_3} \sim CH_2-\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH}\sim \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\substack{|\\NH\\|\\\sim CH_2-CH\sim}}{CH}\sim \end{cases} \quad (13.16)$$

(13.17) (13.18)

Można też zrealizować jonowe szczepienie PCW innymi monomerami:

$$\sim CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}\sim \xrightarrow{AlCl_3} \sim CH_2-\overset{\oplus}{CH}\sim \xrightarrow[+AlCl_4^{\ominus}]{n\ CH_2=CHR} \sim CH_2-\underset{\substack{|\\ \left(\begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CHR \\ | \end{smallmatrix}\right)_n}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}\sim \quad (13.19)$$

Ogólną zasadą jest powolność przebiegu reakcji na polimerach, a więc i trudność w uzyskaniu produktu przereagowanego do końca. Redukcja polichlorku winylu wodorkiem litowoglinowym przebiega do końca po przeszło 15 dobach reagowania w specjalnie korzystnych warunkach. Jako ciekawostkę należy podać, że powstaje wtedy polietylen:

$$\sim CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}\sim \xrightarrow{LiAlH_4} \sim CH_2-CH_2\sim \quad (13.20)$$

Z kolei reakcja chlorowania polibutadienu jest ciekawym przykładem otrzymania izomeru przez modyfikację polimeru. W tym przypadku otrzymuje się analog PCW, ale o układzie merów o łańcuchach „głowa do głowy":

$$\sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim + Cl_2 \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}-CH_2\sim \quad (13.21)$$

Związek ten służy jako substancja modelowa do badań nad budową PCW.

Kolekcja opracowanych rozwiązań z zakresu chemicznej modyfikacji PCW jest znacznie bogatsza. Przytoczone przykłady stanowią jedynie ilustrację tych możliwości, które można sprowadzić do następujących kierunków:

a) wymiana części lub wszystkich atomów chloru na inne podstawniki będące (lub nie) nowymi grupami funkcyjnymi, a więc otrzymanie nowego kopolimeru chlorku winylu lub nowego homopolimeru,

b) zmiana struktury PCW przez:

1) wprowadzenie dużych podstawników, zmieniających stopień uporządkowania,

2) wewnętrzną cyklizację,

3) reakcje międzyłańcuchowe do usieciowania przestrzennego włącznie,

4) szczepienie na PCW bloków innych monomerów.

Powstałe produkty charakteryzują się często znacznie lepszą charakterystyką cieplną od polimeru wyjściowego. Często też niemożliwe jest otrzymanie takich produktów przez bezpośrednią polimeryzację.

Kopolimery chlorku winylu. Znanych jest około 100 kopolimerów i terpolimerów chlorku winylu. Ogólne cele tych operacji to nadanie PCW większej rozpuszczalności lub obniżenie jego temperatury zeszklenia T_g i temperatury płynięcia T_p.

Typowymi przedstawicielami są kopolimery chlorku winylu z octanem winylu, chlorkiem winilidenu, akrylonitrylem, wyższymi akrylanami lub eterami winylowymi, a także terpolimery.

Polimery i kopolimery chlorku winilidenu charakteryzują się ogólnie mniejszą stabilnością termiczną od PCW. Stosowane są do otrzymywania niepalnych włókien, a dzięki możliwości dwuanowej orientacji - do tzw. opakowań termokurczliwych, które po ogrzaniu kurczą się uszczelniając opakowywany przedmiot. Podobne folie termokurczliwe uzyskuje się podczas radiolizy polietylenu.

Ważniejsze właściwości handlowego PCW. Lepkościowe właściwości PCW określa się tzw. liczbą Fikentschera K, przedstawiającą funkcję lepkości polimeru:

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{75\,K^2}{1 + 1{,}5\,K} + K \qquad (13.22)$$

przy czym: η_0 - lepkość cykloheksanonu w temp. 298 K, η - lepkość roztworu PCW w cykloheksanonie o stężeniu 1 g/100 ml w temp. 298 K.

Tabela 13.2

Ważniejsze właściwości fizyczne PCW

Właściwości	PCW	
	winidur	plastyfikat
Gęstość, kg/m^3	1380	1200
Temperatura zeszklenia, K	350	290
Temperatura mięknienia, K	418-443	108-423

Ważniejsze właściwości fizyczne PCW przedstawia tab. 13.2. Polichlorek winylu znalazł szerokie zastosowanie m.in. w produkcji armatury sanitarnej, rynien, wykładzin kwasoodpornych, ługoodpornych skór, wykładzin podłogowych, izolacji kabli elektrycznych, włókien, klejów i tworzyw powłokowych.

13.2. POLIMERY FLUOROWE

W tabeli 13.1 przedstawiono liczne przykłady polimerów zawierających fluor. Są to związki o wyjątkowo dużej odporności na działanie podwyższonej temperatury oraz czynników agresywnych. Jest to spowodowane odpowiednio dużą energią wiązania C-F (tab. 13.3).

T a b e l a 13.3

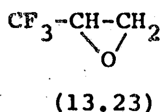
Energia typowych wiązań w polimerach

Wiązanie	E, kJ/mol
C-C	347
C-H	415
C-F	485

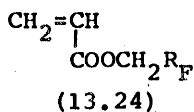
Jednym z głównych przedstawicieli tej grupy polimerów jest policzterofluoroetylen. W odpowiednim zakresie temperatury (170-520 K) jest to polimer bezpostaciowy i elastyczny. Po ogrzaniu do temperatury krystalizacji (523 K) następuje krystalizacja polimeru i przejście w stan kruchy.

Policzterofluoroetylen ma nazwę handlową teflon. Jest to tworzywo praktycznie niepalne i odporne nawet na działanie gorącej mieszaniny wody królewskiej oraz wszystkich rozpuszczalników.

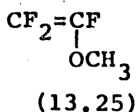
Dzięki tak interesującym właściwościom, jakie związane są z obecnością atomów fluoru w polimerze, otrzymano liczne polimery zawierające atomy fluoru. Polimery fluorowe otrzymuje się z monomerów zawierających fluor, np. fluoropochodnych tlenku propylenu [wzór (13.23)] lub β-fluoroakrylanów [wzór (13.24)]. Interesujące właściwości mają winylowe etery fluorowe [wzór (13.25)], fluoropoliamidy [wzór (13.26)], fluorotrójazyny [wzór (13.27)] lub pochodne polifluorofosforonitrylowe [wzór (13.28)]:



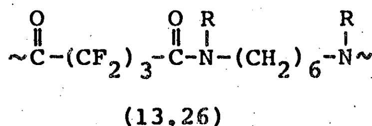
(13.23)



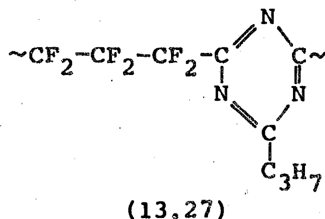
(13.24)



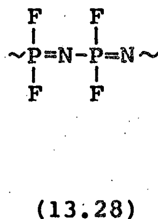
(13.25)



(13.26)



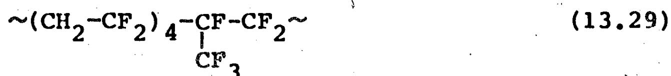
(13.27)



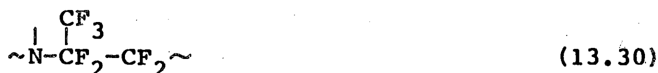
(13.28)

Otrzymano też wiele dwuwinylowych monomerów zawierających fluor. Otrzymuje się z nich m.in. cenne kauczuki fluorowe. Odznaczają się one wysoką odpornością temperaturową, w czym przewyższają wszystkie inne kauczuki oprócz silikonowych, a także dużą odpornością na chemikalia i czynniki atmosferyczne.

Z licznych kopolimerów fluorowych na uwagę zasługuje kopolimer fluorku winilidenu z sześciofluoropropylenem, również zastosowany jako elastomer:



Interesujące właściwości ma również kopolimer trójfluoronitrozometanu z czterofluoroetylenem:



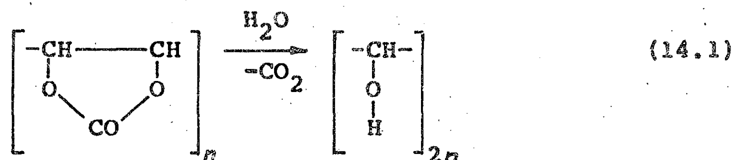
Jest to związek o dobrych właściwościach eksploatacyjnych w szerokim zakresie temperatur (210-600 K), jest niepalny i odporny na działanie promieni jonizujących, ozon i inne środowiska agresywne. Ma też dobre właściwości dielektryczne.

14. POLIMERY Z GRUPAMI HYDROKSYLOWYMI I ICH POCHODNE

Jest to bardzo szeroka grupa polimerów, zarówno polimeryzacyjnych jak i polikondensacyjnych. Z pochodnych hydroksylowach można tu wymienić estry, acetale i etery.

14.1. POLIALKOHOLE

Jest to duża rodzina polimerów o interesujących właściwościach. Przeważnie są one otrzymywane drogą pośrednią, najczęściej przez chemiczne przemiany polimerów. Najprostszy w tej rodzinie polialkohol metylowy, polihydroksymetylen, można otrzymać przez hydrolityczny rozkład węglanu poliwinylenowego:



(14.1)

Jest to związek trudno rozpuszczalny w wodzie, ponieważ jego grupy hydroksylowe są zaangażowane w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych. Estryfikacja związku prowadzi do odpowiednich estrów, np. octanu:



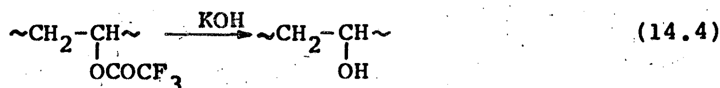
(14.2)

Następnym polimerycznym alkoholem jest polialkohol winylowy. Jest on również otrzymywany pośrednio, przez hydrolizę polioctanu winylu, gdyż monomeryczny alkohol winylowy nie występuje:

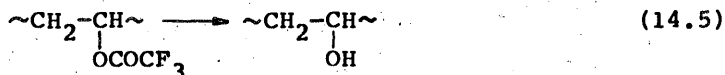


(14.3)

Otrzymany tą drogą polialkohol winylowy jest ataktyczny. Syndiotaktyczna odmiana została otrzymana przez hydrolizę *syn*-politrójfluorooctanu:



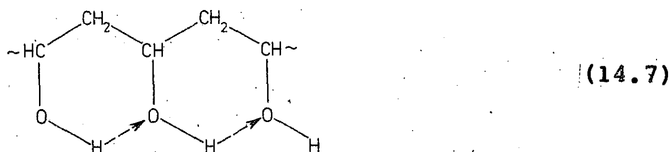
Można także otrzymać syndiotaktyczny polimer przez hydrolizę syndiotaktycznego polimrówczanu winylu, otrzymanego z kolei w niskotemperaturowej (rzędu 240 K) rodnikowej polimeryzacji mrówczanu winylu:



Polimery te są trudno rozpuszczalne w wodzie. Natomiast izomer izotaktyczny jest rozpuszczalny. Jest to również spowodowane występowaniem mostków wodorowych między łańcuchami. Sumaryczna siła tych wiązań jest duża, gdyż występuje jednocześnie stosunkowo dużo wiązań. Rozciągnięcie tych polimerów jeszcze bardziej zbliża łańcuchy do siebie i zwiększa nierozpuszczalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach:



Wyeliminowanie nawet części (rzędu 10-15%) grup hydroksylowych przez przereagowanie ich np. z kwasem, o objętościowo większej cząsteczce, przywraca rozpuszczalność polimeru. W przypadku polialkoholu winylowego izotaktycznego, w którym grupy hydroksylowe są związane w wiązaniach wewnątrzłańcuchowych, polimer rozpuszcza się w wodzie bardzo dobrze:



Związek taki otrzymuje się przez hydrolizę izotaktycznych poliwinyloeterów:

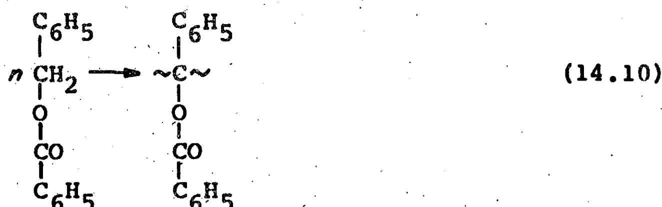


Z wyższych homologów polialkoholi można wymienić kilka następujących. Polialkohol benzylowy otrzymuje się przez hydrolizę polibenzoesanu benzoilidenowego:



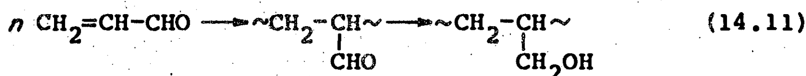
(14.9)

otrzymanego w reakcji rekombinacji bezoesanu benzoilowego:



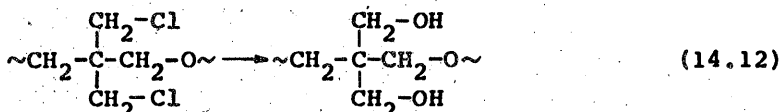
(14.10)

Kolejnym przedstawicielem tych związków są polimery polialkoholu allilowego, otrzymane wprost z alkoholu allilowego bądź drogą pośrednią. W tym celu polimeryzuje się akroleinę do poliakroleiny i redukuje do polialkoholu allilowego:



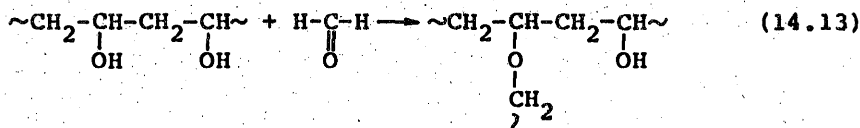
(14.11)

Interesujący polialkohol otrzymuje się przez hydrolizę tzw. pentonu, tj. poli-3,3-dwuchlorometylooksetanu:



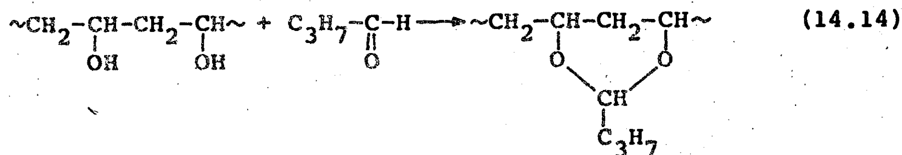
(14.12)

Polialkohole winylowe, a zwłaszcza winylowy, mają szerokie zastosowanie w produkcji środków zagęszczających roztwory wodne, stabilizatorów emulsji, nici chirurgicznych, rozpuszczalnych w płynach organicznych po zagojeniu ran, czy też włókien, sieciowanych za pomocą formaldehydu. Powstaje wówczas tzw. poliacetal, poliwinyloformal:



(14.13)

Interesujące są też pochodne z innymi aldehydami, a zwłaszcza z aldehydem masłowym, czyli poliwinylobutyral:



(14.14)

Jednocześnie z reakcją wewnątrzcząsteczkową przebiega proces międzycząsteczkowego usieciowania. Wystarcza to jednak do poprawienia właściwości poliwinyloformali (zwłaszcza mechanicznych). Są to związki o dobrych właściwościach optycznych, dobrej przyczepności, dzięki czemu znalazły zastosowanie jako folie przekładkowe do szkła bezpiecznego (skleja się folią dwie tafle), w produkcji klejów oraz powłok ochronnych.

Duże znaczenie techniczne mają pochodne polialkoholu winylowego, a głównie polioctan winylu i etery winylowe. Polioctan winylu lub kopolimery octanu winylu, np. z chlorkiem winylu, są produkowane w dużej skali.

W podwyższonych temperaturach hydroksylowe pochodne polietylenu (jak można nazwać omawiane związki) ulegają reakcjom odszczepiania np. wody, co prowadzi do wytwarzania wiązań podwójnych oraz międzyłańcuchowych:

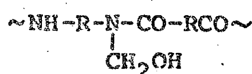


(14.15)

Z innych polimerów zawierających grupy hydroksylowe, interesujące są hydroksymetylenowe pochodne poliakryloamidu [wzór (14.16)] czy poliamidu [wzór (14.17)], otrzymane przez przereagowanie wyjściowych polimerów z formaldehydem:



(14.16)



(14.17)

Taka modyfikacja zmienia rozpuszczalność i topliwość polimerów, a także prowadzi do polimerów zdolnych do sieciowania.

Do pochodnych polimerów z grupami hydroksylowymi można zaliczyć układy, w których atomy lub grupy atomów węgla są połączone atomami tlenu. Są to dwie główne grupy:

1) poliacetale, w których atomy węgla są przedzielone atomami tlenu w stosunku 1:1 (typu -O-C-O-), otrzymywane głównie poprzez polimeryzację związków karbonylowych,

2) polietery, w których atom tlenu w łańcuchu (typu -C-C-O-C-C) przypada na co najmniej dwa atomy węgla.

Znajdujące się w związkach karbonylowych wiązanie podwójne między atomami węgla i tlenu jest silnie polarne (moment dipolowy równy $8{,}7\cdot10^{-30}$ C·m, np. propylen $1{,}2\cdot10^{-30}$ C·m) i może być wykorzystane do wytworzenia łańcucha.

Polimeryzacja tych związków najlepiej więc przebiega w obecności katalizatorów jonowych. W wyniku otwarcia wiązania podwójnego w grupie karbonylowej następują znaczne zmiany odległości między atomami węgla i tlenu, a mianowicie z 123 pm dla układu C=O do 141 pm dla C-O. Dla porównania, w polimeryzacji winylowej zmiany te wynoszą 133 pm dla C=C i 154 pm dla C-C.

Polimeryzacja związków karbonylowych może przebiec różnymi drogami:

a) do związków cyklicznych lub oligomerycznych polikondensatów,

b) do polimerów liniowych polimeryzacyjnych:

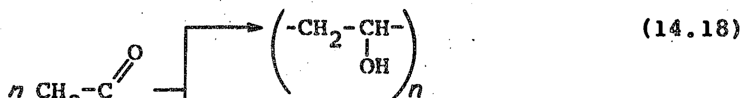
  1) przez poliaddycję aldolową,

  2) przez polimeryzację jonową,

  3) przez polimeryzację dienową,

c) do polimerów usieciowanych.

Typowym przykładem może być aldehyd octowy, który w zależności od warunków reaguje albo z migracją protonu - do polialkoholu winylowego [wzór (14.18)], albo z otwarciem wiązania podwójnego - do poli-(metylo)-oksymetylenu [wzór (14.19)]:

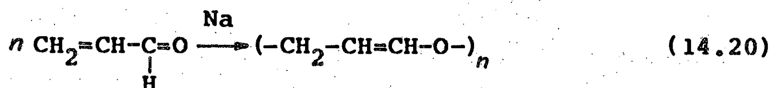


$$n\,CH_3-CH{=}O \longrightarrow (-CH_2-CH(OH)-)_n \qquad (14.18)$$



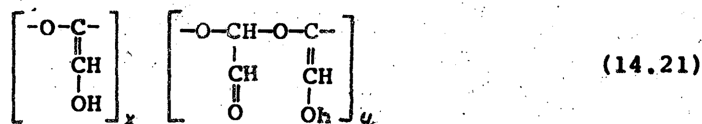
$$n\,CH_3-CH{=}O \longrightarrow (-CH(CH_3)-O-)_n \qquad (14.19)$$

Aldehydy mające w układzie sprzężonym elektrony π innego wiązania podwójnego mogą ponadto reagować według mechanizmu dienowego. Przedstawia to przykład polimeryzacji akroleiny, która w obecności sodu metalicznego jako katalizatora tworzy polimer o przemieszczonym wiązaniu podwójnym:



$$n\,CH_2{=}CH-CH{=}O \xrightarrow{Na} (-CH_2-CH{=}CH-O-)_n \qquad (14.20)$$

Podobnie przedstawia się produkt polimeryzacji glioksalu:



(14.21)

Polimeryzacja wyższych związków karbonylowych może być także realizowana różnymi sposobami, ale przy zastosowaniu bardziej drastycznych środków zaktywowania. Do popularnych układów katalitycznych zalicza się alkoholany metali alkalicznych, alkiloglin i inne alkilometale, a także zestawy trójskładnikowe, jak np. etyloglin, woda i

T a b e l a 14.1

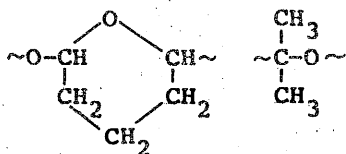
Niektóre typy polieterów i poliacetali

Monomer		Polimer	Polimeryzacja	
nazwa	wzór		typ*	Katalizator
Tlenek etylenu	CH_2-CH_2 \O/	$\sim CH_2-CH_2-O\sim$	K	$Be(OH)_2$, chelaty Co, Cr
			A	KOH, $KOCH_3$
			K	BF_3+H_2O, ROH
			Ko	$Al(OR)_3$, $Mg(OR)_2$, AlR_3
Tlenek propylenu	$CH_2-CH-CH_3$ \O/	$\sim CH_2-CH(CH_3)-O\sim$	A,K,Ko	$FeCl_3$, Al + + $ZnCl_2$, ZnR_2 + borneol
3,3-Dwu-(chlorometylo)-oksetan	$Cl-CH_2$, CH_2 C, O $Cl-CH_2$, CH_2	$\sim CH_2-C(CH_2-Cl)(CH_2-Cl)-CH_2-O\sim$	K	BF_3+OR_2, H_2O
Tetrahydrofuran	CH_2-CH_2 CH_2 CH_2 \O/	$\sim(-CH_2-)_4-O\sim$	K	PF_5, $SbCl_5$, BF_3, AlR_3
Formaldehyd	CH_2O	$\sim CH_2-O\sim$	A	R_3N, $R_3P + H_2O$
			K	$SnCl_4$, $FeCl_3$, H_2SO_4
			Ko	MeOR, AlR_3

Monomer		Polimer	Polimeryzacja	
nazwa	wzór		typ*	katalizator
Trioksan	O H_2C CH_2 O O CH_2	$\sim CH_2\text{-}O\sim$	K R	BF_3 kompl., $SnCl_4$, $AlCl_4$ $CH_3COClOH$, NbX_6
Aldehyd octowy	CH_3CHO	$\sim CH\text{-}O\sim$ CH_3	K Ko	$AlCl_3$, $ZnCl_2$ Al_2O_3
Chloral	$CCl_3\text{-}CHO$	$\sim CH\text{-}O\sim$ CCl_3	A	R_3N
Aldehyd glutaronowy	CHO $(CH_2)_3$ CHO	O $\sim O\text{-}CH$ $CH\sim$ CH_2 CH_2 CH_2		
Glioksal	CHO CHO	$[$O C $]_x$ $[$O C O C $]_y$ C=CH–OH		
Aceton	CH_3 CO CH_3	CH_3 $\sim C\text{-}O\sim$ CH_3		

*Oznaczenia: A - anionowa, K - kationowa, Ko - koordynacyjna, R - radiacyjna.

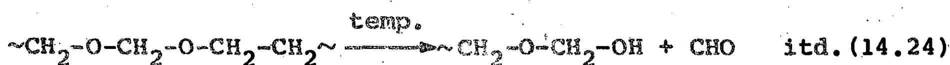
acetamid (tab. 14.1). W zależności od typu aldehydu oraz warunków przeprowadzenia reakcji otrzymuje się polialdehydy ataktyczne lub izotaktyczne. Wiele z nich odznacza się dużym stopniem krystaliczności. Wyższe aldehydy oraz ketony są trudniejsze do polimeryzacji ze względu na dużą tendencję do depolimeryzacji, jednakże otrzymano polimery, nawet aldehydu glutaronowego [wzór (14.22)] czy acetonu [wzór (14.23)]:



(14.22) (14.23)

Polimer acetonu, otrzymany w obecności butylolitu, charakteryzuje się już dobrą trwałością termiczną, bo do temp. 600 K.

Otrzymano także kopolimery związków karbonylowych, i to zarówno z własnymi homologami, jak i innymi monomerami. Szczególnie duże znaczenie mają kopolimery blokowe, gdyż można w ten sposób znacznie zwiększyć stabilność poliacetali. Wiązania eterowe rozdzielone tylko jednym atomem węgla: -O-C-O-, nie odznaczają się bowiem dużą trwałością, jak w typowych polieterach, gdzie atomy tlenu są rozdzielone co najmniej dwoma atomami węgla. (Jest to więc również formalna podstawa oddzielenia tych polimerów w osobne grupy: polieterów o wiązaniu -O-C-C-O- i poliacetali o wiązaniu -O-C-O-). Poliacetale pod działaniem czynników agresywnych wykazują tendencję do stopniowej depolimeryzacji, czego nie stwierdzono w tym stopniu u polieterów. Jest to spowodowane głównie reaktywnością końcowej grupy półacetalowej poliacetalu:



$$\sim CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2\sim \xrightarrow{temp.} \sim CH_2-O-CH_2-OH + CHO \quad \text{itd.} \quad (14.24)$$

przez co już w temperaturze rzędu 360 K następuje kolejne odszczepianie się aldehydu z polimeru.

Temu niekorzystnemu procesowi zapobiega się przez zablokowanie grup półacetalowych. Realizuje się to różnymi sposobami, np. przez:

a) acetylację bezwodnikiem kwasu octowego



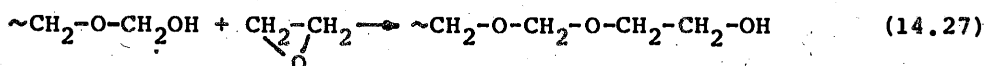
$$\sim CH_2-O-CH_2OH + CH_3-CO-O-CO-CH_3 \rightarrow \sim CH_2-O-CH_2-OCOCH_3 + CH_3COOH \quad (14.25)$$

b) działanie eterem chlorometylowym



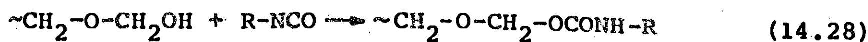
$$\sim CH_2-O-CH_2OH + CH_3-O-CH_2-Cl \rightarrow \sim CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_3 + HCl \quad (14.26)$$

c) reakcję z cyklicznymi tlenkami z wytworzeniem znacznie stabilniejszej grupy β-hydroksylowej



$$\sim CH_2-O-CH_2OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \sim CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH \quad (14.27)$$

d) reakcję z izocyjanianami



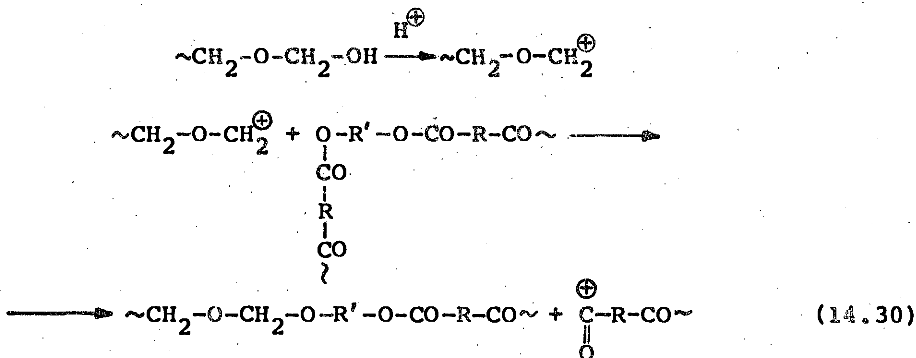
$$\sim CH_2-O-CH_2OH + R-NCO \longrightarrow \sim CH_2-O-CH_2-OCONH-R \qquad (14.28)$$

e) zblokowanie z innym monomerem, jak w przykładzie kopolimeru blokowego acetonu z małą porcją propylenu

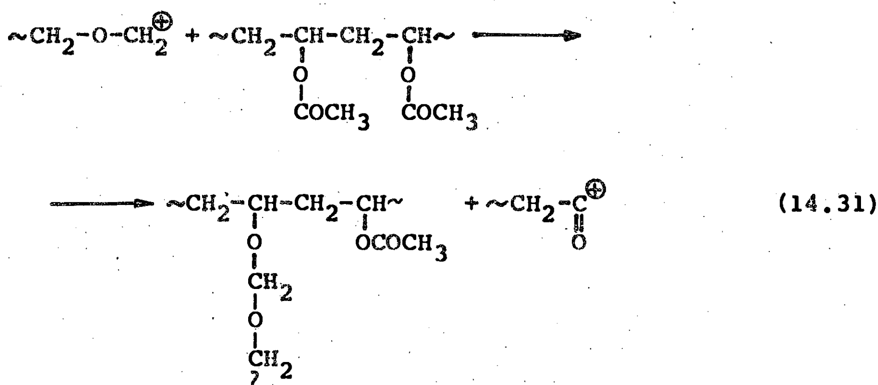


(14.29)

Kopolimery poliacetali mogą być otrzymywane również przez reagowanie ,,żyjących'' bloków poliacetali z uprzednio wytworzonymi polimerami, zawierającymi ugrupowanie zdolne do reakcji z aktywnymi końcami poliacetalu. W zależności od umiejscowienia, możliwe jest powstawanie kopolimerów blokowych [równ. (14.30)], a nawet szczepionych, np. z polioctanem winylu [równ. (14.31)]:

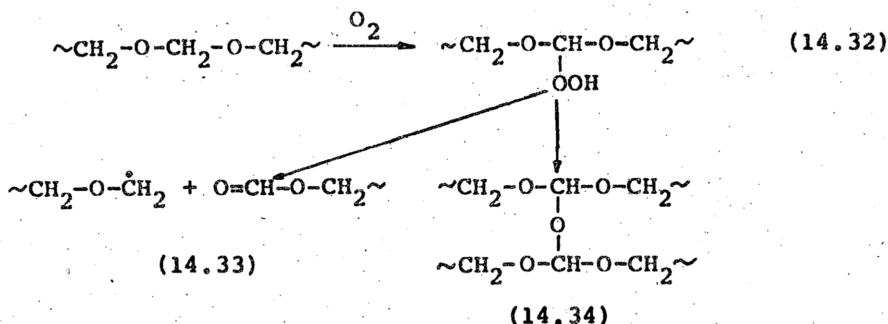


(14.30)



(14.31)

W jeszcze wyższych temperaturach, rzędu 440 K, i w obecności tlenu, poliacetale ulegają degradacji poprzez pękanie łańcucha, również w jego środkowych częściach. Jest to spowodowane atakiem atomów wodoru przy atomach węgla w łańcuchu, z wytworzeniem układów wodoronadtlenkowych [równ. (14.32)]. W wyniku następnego rozkładu tych grup następuje degradacja polimeru [wzór (13.33)] lub jego usieciowanie [wzór (14.34)]:



Polimery aldehydów, a zwłaszcza poliformaldehyd lub poliacetaldehyd, są ciałami stałymi o dużych stopniach krystaliczności (rzędu 80-90%), o temperaturach mięknienia rzędu 400-500 K (dla poliformaldehydu 451-456 K). Odznaczają się cennymi właściwościami. Poliformaldehyd swą odpornością na działanie rozpuszczalników przewyższa wszystkie inne polimery, poza policzterofluoroetylenem. Dzięki dużej krystaliczności poliformaldehyd rozpuszcza się w temperaturze pokojowej dopiero pod działaniem specjalnych rozpuszczalników, jak wodzian sześciofluoroacetonu $CF_3-CO-CF_3 \cdot 1,5\ H_2O$. Można tą drogą otrzymać roztwór o stężeniu 20% mas. Jednakże ze względu na kwasowy charakter rozpuszczalnika, roztwór wymaga stabilizacji, np. za pomocą trzeciorzędowych amin.

W wyższych temperaturach poliformaldehyd rozpuszcza się w niektórych tylko rozpuszczalnikach, np. fenolach.

Liniowe poliacetale należą do grupy polimerów termoplastycznych o dobrych właściwościach mechanicznych i elektrycznych. Poliformaldehyd jest tani. Interesujące jest, że polimer ten składa się w 60% z pierwiastków gazowych.

Kopolimery aldehydu mrówkowego i octowego, otrzymane wobec butylolitu, są elastyczne, nierozpuszczalne i nietopliwe do temp. 570 K. Polichloral jest niepalny. Blokowe kopolimery acetonu i propylenu topią się w temp. 330-345 K, a ulegają rozkładowi w temp. 500-508 K. Interesujące są polimery 1,4-poliakroleiny lub jej pochodnych.

14.3. NIEKTÓRE ASPEKTY MECHANIZMU POLIMERYZACJI ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH

Polimeryzacja związków karbonylowych może przebiegać w środowiskach:

a) bezwodnych:

1) w węglowodorach,

2) w masie,

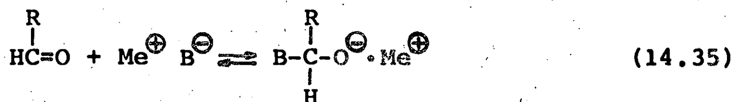
3) w obecności związków hydroksylowych,

b) wodnych.

Najbardziej interesujące są metody w środowiskach bezwodnych. Proces może przebiegać według mechanizmu anionowego lub kationowego.

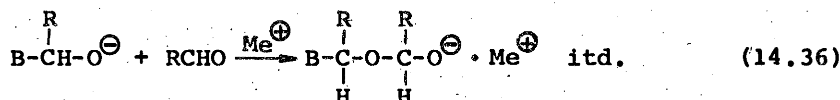
Mechanizm anionowy. Poszczególne stadia procesu przedstawiają się w ogólnym zarysie następująco:

1) inicjowanie


(14.35)

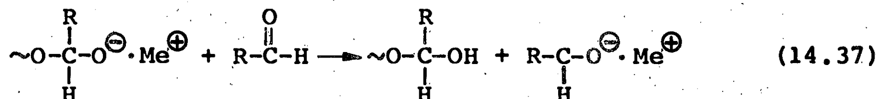
gdzie B = $OH^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $RCOO^{\ominus}$,

2) wzrost

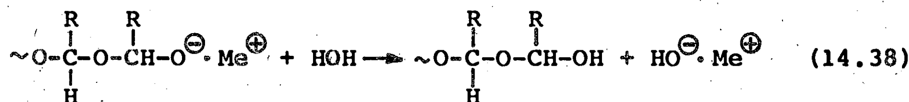

(14.36)

3) zakończenie przez:

a) przeniesienie

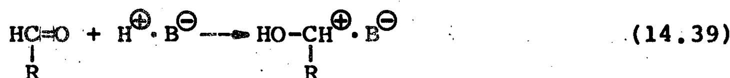

(14.37)

b) zerwanie

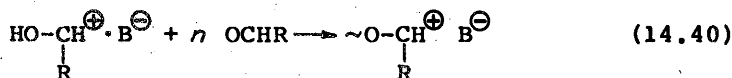

(14.38)

Mechanizm kationowy. Proces składa się z następujących stadiów:

1) inicjowanie

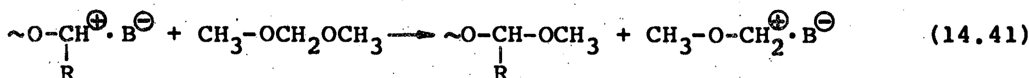

(14.39)

) wzrost

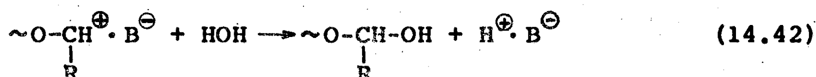

(14.40)

3) zakończenie przez:

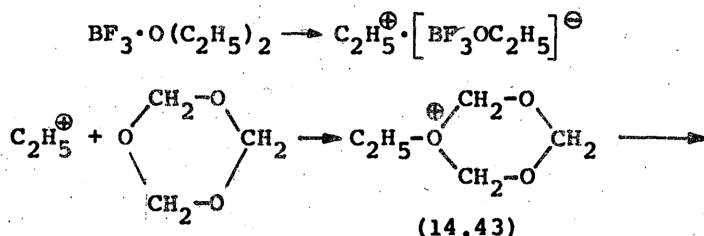
a) przeniesienie przy użyciu specjalnych czynników

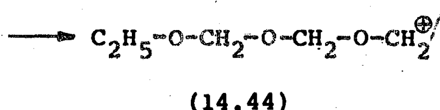

(14.41)

b) zerwanie

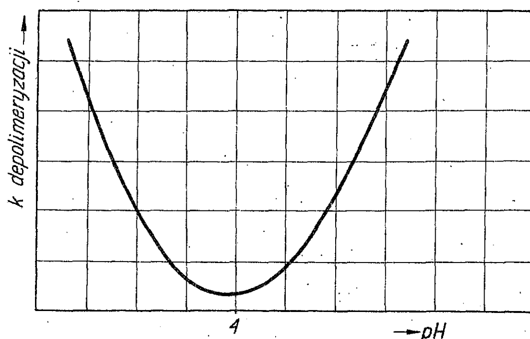


W podobny sposób polimeryzują cykliczne wieloaldehydy, jak trioksan, który, jak dotychczas, udało się spolimeryzować wyłącznie kationowo. Proces polega na ataku pierścienia przez kation, np. $C_2H_5^{\oplus}$. Następnie, wobec małej stabilności wytworzonego jonu aksomowego (14.43), następuje rozerwanie pierścienia z wytworzeniem łańcucha z bardziej trwałym karbokationem (14.44):



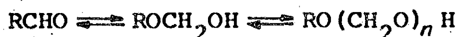


Dalsze stadia przebiegają podobnie. Interesująca jest metoda polimeryzacji trioksanu w fazie stałej, radiacyjnie. Trioksan jest również używany do otrzymywania kopolimerów z licznymi liniowymi i cyklicznymi związkami karbonylowymi, tlenkowymi lub winylowymi.



Rys. 14.1. Wpływ pH na szybkość depolimeryzacji poliformaldehydu w środowisku wodnym

Polimeryzacja aldehydów, a zwłaszcza formaldehydu, wobec mediów hydroksylowych, głównie wody i metanolu, zależy od stężenia formaldehydu, temperatury oraz pH (rys. 14.1):



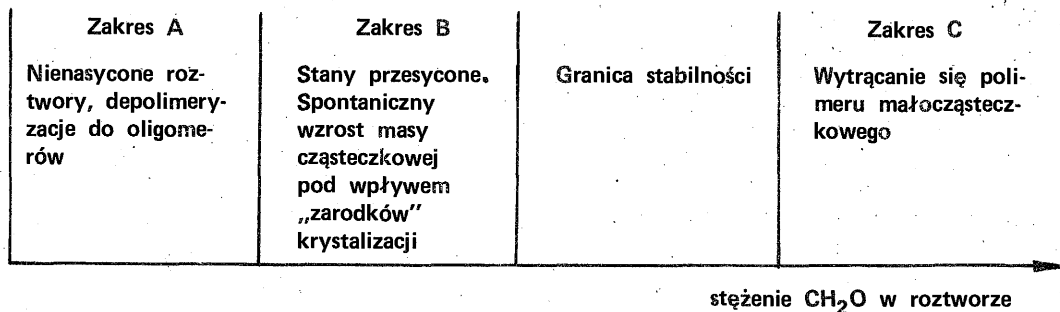
$$RCHO \rightleftharpoons ROCH_2OH \rightleftharpoons RO(CH_2O)_n H$$

$\longrightarrow$ stężenie CH_2O

$\longleftarrow$ temperatura

Jako katalizatory stosowane są fosforany amonu lub mrówczan sodu (pH = 6,5).

Blokowy schemat stanów polimerów poliformaldehydu w zależności od jego stężenia w wodnych roztworach przedstawia rys. 14.2.



Rys. 14.2. Stany polimerów formaldehydowych w zależności od stężenia monomeru w fazie wodnej

15. POLIETERY

Rozróżnia się dwie klasy polieterów - z grupą eterową w łańcuchu:

1) bocznym.
2) głównym.

Związki te charakteryzują się ogólnie dobrą odpornością na działanie czynników zmydlających.

Do pierwszej grupy należą etery winylowe, otrzymywane z acetylenu i odpowiedniego alkoholu i polimeryzowane kationowo do związków stosowanych w technice antykorozyjnej. Polimeryzacja nie przebiega wobec nadtlenków.

Najbardziej popularne są kopolimery eterów winylowych, szczególnie z chlorkiem winylu, octanem winylu itp., w których spełniają one rolę wewnętrznego plastyfikatora. Niektóre z tych kopolimerów znalazły zastosowanie w produkcji sztucznej skóry.

15.1. POLIETERY Z GRUPĄ ETEROWĄ W ŁANCUCHU GŁOWNYM

Jest to duża grupa związków wielkocząsteczkowych, do której można zaliczyć:

1) polimery otrzymane z tlenków alkilowych:
   a) etylenu,
   b) propylenu,
   c) epoksydowych pochodnych innych związków,
   d) poli-3,3-dwu-(chlorometylo)-oksetanu,
   e) tetrahydrofuranu,
2) aromatyczne polietery, np. polioksyfenylowy,

Polietery alifatyczne. Alifatyczne polietery mogą być:

a) liniowe,
b) cykliczne
   1) z układem eterowym w łańcuchu,
   2) z układem eterowym poza łańcuchem.

Można je otrzymać przez polimeryzację monomerów łańcuchowych lub cyklicznych. Reakcja monomerów łańcuchowych jest trudniejsza niż niektórych cyklicznych.

Polimeryzacja cyklicznych tlenków alkilowych. Polimeryzacja cyklicznych tlenków alkilowych może przebiec albo z otwarciem pierścienia, co jest głównym tematem rozdziału, albo bez otwierania pierścienia.

Tabela 15.1

Zależność wartości ciepła polimeryzacji od liczby atomów w pierścieniu tlenkowym

Liczba atomów w pierścieniu	Ciepło polimeryzacji, kJ/mol
3	+91,896
4	+79,548
5	+14,654
6	-5,442
Trioksan	+16,748
Dwuoksolan	+25,958
1,3-Dioksan	0

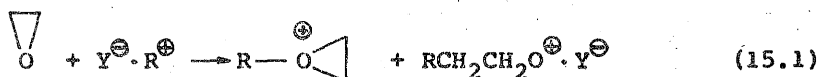
Łatwość otwarcia pierścienia tlenku alkilowego zależy m.in. od występujących w nim naprężeń (tab. 15.1). Reaktywność układów jest zbliżona do podobnych monomerów nie zawierających atomu tlenu, a to z powodu podobnych kątów wiązania C-C i C-O-C. Najbardziej są reaktywne α-tlenki w pierścieniu trójczłonowym, np. tlenek etylenu, a stopniowo mniej reaktywne β-tlenki z pierścieniem czteroczłonowym, np. 3,3-dwu-(chlorometylo)-oksetan, tlenki z pierścieniem pięcioczłonowym, tzw. oksolanowym, np. tetrahydrofuran. Niektóre teoretyczne aspekty polimeryzacji, zwłaszcza stereospecyficznej, tlenków organicznych zostały omówione w części teoretycznej niniejszego skryptu.

Ogólnie, w pewnym uproszczeniu, zasady polimeryzacji tych związków sprowadzają się do następujących założeń. Możliwe są zasadnicze dwie drogi polimeryzacji

a) hydrolityczna - stopniowa,

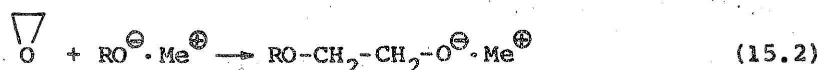
b) jonowa - łańcuchowa.

W interesującej przede wszystkim polimeryzacji jonowej, w wyniku zainicjowania wytwarza się w większości przypadków jako aktywne centrum jon oksoniowy w polimeryzacji kationowej (z wyjątkiem trioksanu):



(15.1)

i anion alkoksylowy w polimeryzacji anionowej:



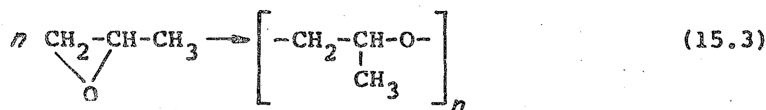
(15.2)

Następuje wówczas pęknięcie pierścienia; do centrum aktywnego na końcu zbliża się przeciwjon. Przez kolejne przyłączanie się do aktywnych centrów następnych cząsteczek cyklicznego monomeru następuje wzrost łańcucha. Zakończenie łańcucha jest procesem jeszcze bardziej skomplikowanym. Często jest to związane z wytworzeniem na końcu łańcucha nawet układów cyklicznych.

Możliwe jest również przeprowadzenie polimeryzacji koordynacyjnej, w wyniku czego otrzymuje się polietery stereoregularne, a nawet optycznie czynne, jak np. z tlenku propylenu. β- i γ-tlenki polimeryzują wyłącznie kationowo.

Polimeryzacja tlenku etylenu (tab. 14.1) przebiega do polimerów małocząsteczkowych o stopniu polimeryzacji rzędu 100-200 w procesie anionowym, najlepiej wobec NaOH, LiOH ($\bar{M} = 6 \cdot 10^3$ g). Natomiast produkty o dużych masach cząsteczkowych, powyżej $5 \cdot 10^5$ g, powstają przy użyciu układu trójetyloglin-woda lub sterynianu wapnia.

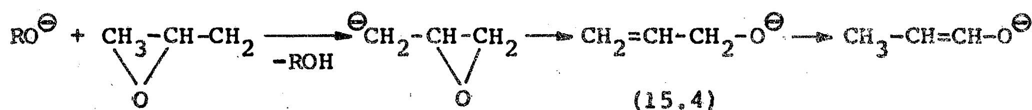
Polimery z tlenku propylenu:



(15.3)

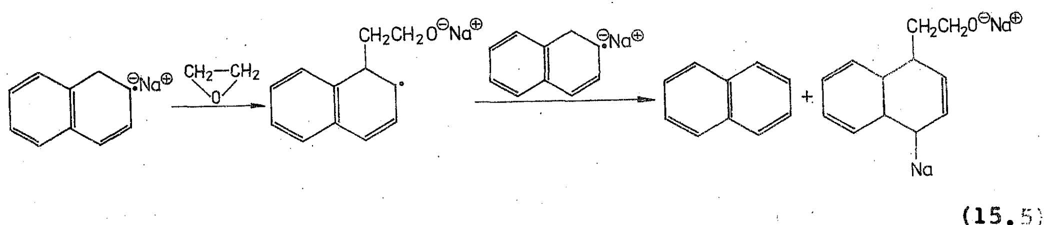
zwane polioksypropylenem lub polioksymetyloetylenem, o dużych masach cząsteczkowych stosuje się w technologii kauczuków. Polimery takie otrzymuje się najczęściej w obecności katalizatorów Fukurawy ($AlEt_3$-H_2O) lub $ZnEt_2$-H_2O, a także w stereospecyficznej polimeryzacji przy użyciu katalizatorów Zieglera-Natty.

Małocząsteczkowe polimery tlenku propylenu otrzymywane są głównie przy użyciu katalizatorów takich jak KOH, CsOH, ewentualnie z małymi dodatkami alkoholu. Niektórzy autorzy interpretują proces zainicjowania anionowego również przez odszczepienie atomu z grupy metylowej [wzór (15.4)], co dalej tworzy układ nienasycony:



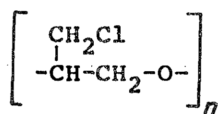
$$RO^{\ominus} + CH_3-\underset{O}{CH-CH_2} \xrightarrow[-ROH]{} {}^{\ominus}CH_2-\underset{O}{CH-CH_2} \longrightarrow CH_2{=}CH-CH_2-O^{\ominus} \longrightarrow CH_3-CH{=}CH-O^{\ominus} \quad (15.4)$$

Przebieg inicjowania polimeryzacji tlenku etylenu kompleksami naftalenosodowymi przebiega inaczej niż w typowej polimeryzacji olefin. Inicjowanie nie przebiega przez przeniesienie elektronu do tlenku etylenu, lecz wbudowanie się inicjatora do łańcucha polimeru:



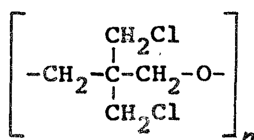
(15.5)

Znane są również, i to w skali technicznej, kopolimery tlenku propylenu np. z epichlorohydryną gliceryny, które przy stosunku molowym 8:1 mają właściwości elastomeru. Możliwe jest też otrzymanie w ten sposób polimerów epichlorohydryny gliceryny [wzór (15.6)] oraz 3,3--dwu-(chlorometylo)-oksetanu [wzór (15.7)], tzw. pentonu:



$$\left[\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ -CH-CH_2-O- \end{array}\right]_n$$

(15.6)



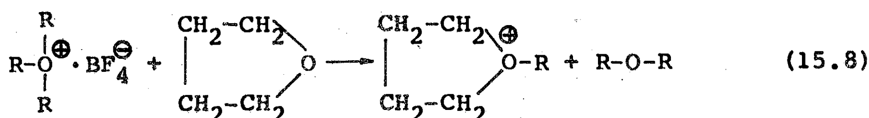
$$\left[\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ -CH_2-C-CH_2-O- \\ | \\ CH_2Cl \end{array}\right]_n$$

(15.7)

Są to cenne polimery niepalne i odporne na czynniki agresywne.

Tetrahydrofuran THF należy do trudno polimeryzujących monomerów. Wymaga więc użycia specjalnie aktywnych kationowych układów inicjujących. Może to być zrealizowane przez:

1. Wytworzenie kationu oksoniowego THF przy użyciu odpowiednio silnych katalizatorów typu Lewisa, np. $(CH_3)_3O^{\oplus}\cdot BF_4^{\ominus}$ lub $CH_3-\overset{\oplus}{C}{=}O\overset{\ominus}{Cl}O_4$:

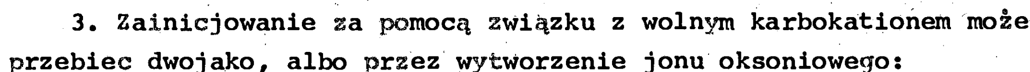


$$R_3O^{\oplus}\cdot BF_4^{\ominus} + \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad O \\ CH_2-CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad \overset{\oplus}{O}-R \\ CH_2-CH_2 \end{array} + R-O-R \quad (15.8)$$

2. Wytworzenie *in situ* związku z jonem oksoniowym, na przykład α-tlenku, który zainicjowuje polimeryzację THF. Jest to więc przykład użycia tzw. promotora polimeryzacji, który jako bardziej reaktywny wytwarza układ aktywny, przenoszony następnie na bardziej oporny monomer THF:

$$\underset{\text{kompleks niezjonizowany}}{(CH_2-CH_2)_2\,O\cdot BF_3} + R-\underset{\backslash O/}{CH-CH_2} \longrightarrow (CH_2-CH_2)_2\overset{\oplus}{O}-CH_2-\underset{\overset{|\ominus}{O\cdot BF_3}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{+\ \text{THF}}$$

$$\xrightarrow{+\ \text{THF}} BF_4^{\ominus}\cdot\overset{\oplus}{O}(CH_2-CH_2)_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-\underset{OBF_2}{\overset{CH_3}{CH}} \qquad (15.9)$$


3. Zainicjowanie za pomocą związku z wolnym karbokationem może przebiec dwojako, albo przez wytworzenie jonu oksoniowego:

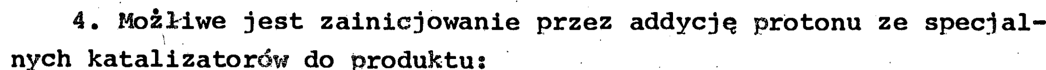
$$(Ar)_3\overset{\oplus}{C} + O(CH_2-CH_2)_2 \longrightarrow (Ar)_3C-\overset{\oplus}{O}(CH_2-CH_2)_2 \qquad (15.10)$$


albo poprzez przeniesienia anionu wodorkowego:

$$(Ar)_3C-\overset{\oplus}{O}(CH_2-CH_2)_2 \longrightarrow (Ar)_3CH + \overset{\oplus}{O}(CH_2-CH_2)_2 \qquad (15.11)$$


aż do otrzymania związku:

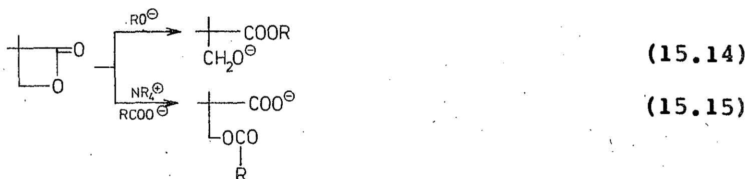
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{O}(CH_2-CH_2)_2 \qquad (15.12)$$


4. Możliwe jest zainicjowanie przez addycję protonu ze specjalnych katalizatorów do produktu:

$$(CH_2-CH_2)_2\overset{\oplus}{O}-H\cdot SbCl_6 \qquad (15.13)$$


5. Uzyskano również efekt zainicjowania przy użyciu inicjatorów donorowo-akceptorowych.

Podobnie przebiega polimeryzacja innych cyklicznych monomerów, jak laktamów (patrz związki zawierające azot) lub laktonów, np. piralolaktonu:



(15.14)

(15.15)

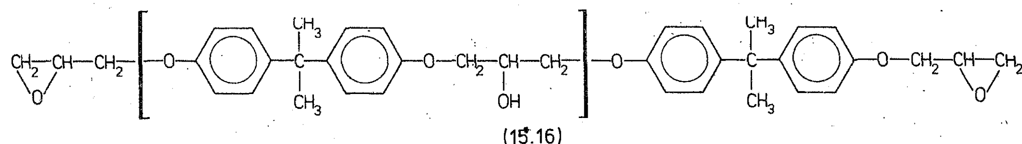
Polietery obok innych zastosowań, jak w charakterze związków zagęszczających czy kauczuków, często są stosowane jako składowe hydroksylowe w produkcji polimetanów.

Hydrolityczna polimeryzacja tlenków organicznych prowadzi również do powstania polieterów, w stopniowej polireakcji, bardziej zbliżonej do procesu polikondensacji. Ogólny mechanizm jest taki, że w pierwszej fazie następuje uwodnienie tlenku do łańcuchowego diolu, do którego następnie przyłączają się z otwarciem pierścienia następne cząsteczki tlenku.

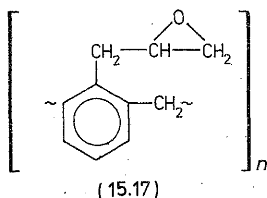
15.2. POLIMERY (ŻYWICE) EPOKSYDOWE

Poliepoksydy są związkami wielkocząsteczkowymi mającymi układy epoksydowe. Często są to związki typu polieterów z grupami epoksydowymi, jak np. żywice otrzymane z dianu i epichlorohydryny gliceryny [wzór (15.16)] lub epoksynowolaki [wzór (15.17)]. Jest jednak duża grupa żywic epoksydowych mających inny szkielet łańcucha niż polieterowy. Związki te będą również omówione w tym rozdziale. Są to głównie takie związki, jak epoksydowane poliwęglowodory [wzór (15.18)] lub epoksydowane poliestry [wzór (15.19)], a nawet epoksydowane poliestry poliepoksydowe [wzór (15.20)].

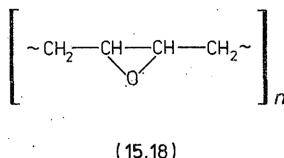
Znane są również liczne żywice epoksydowe otrzymane z monomerów epoksycykloalifatycznych [wzór (15.21)]. Z licznej grupy innych typów żywic epoksydowych można wymienić np. produkty jonowej polimeryzacji tlenków mających na końcach łańcuchów układy epoksydowe.



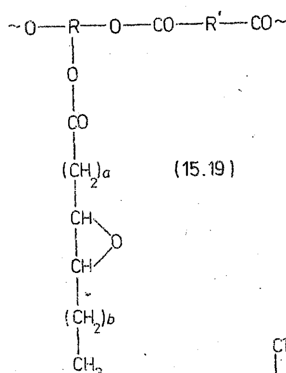
(15.16)

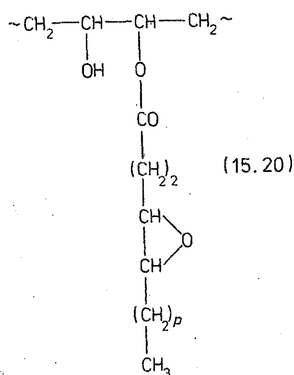


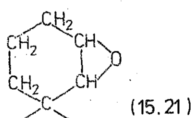
(15.17)



(15.18)







Żywice epoksydowe charakteryzują się cennymi właściwościami:

a) dużą przyczepnością do innych tworzyw, jak metale, drewno, szkło (np. klejone mosty, samoloty),

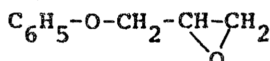
b) dużą odpornością na korozję (powłoki antykorozyjne),

c) niezłymi właściwościami elektrycznymi (masy zalewowe),

d) małym skurczem (np. żywice lane),

e) możliwością dalszej modyfikacji, np. poliestryfikacji kwasami tłuszczowymi,

f) możliwością stosowania epoksydowych rozpuszczalników, np. etery glicydowe



g) dobrymi właściwościami mechanicznymi (tworzywa konstrukcyjne, laminaty),

h) łatwością sieciowania.

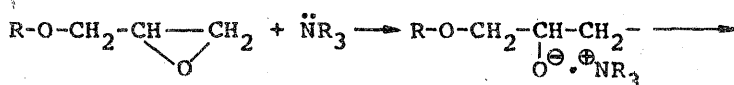
Polimery epoksydowe można otrzymać głównie trzema metodami:

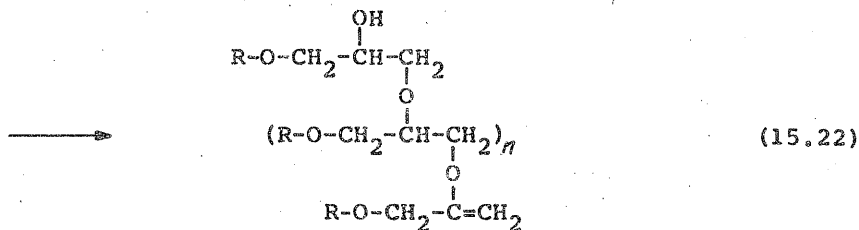
1) przez polimeryzację odpowiednich tlenków,

2) przez reakcję monomerów epoksydowych,

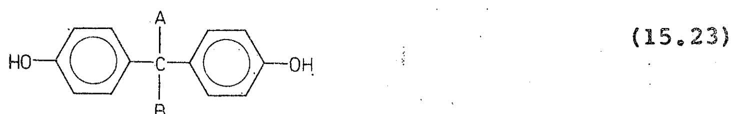
3) przez utlenianie polimerów nienasyconych.

Metody pierwszej grupy zostały omówione w p. 15.1. Przykładem może być jonowa polimeryzacja epichlorohydryny gliceryny wobec BF_3 lub pochodnych glicydowych, w wyniku której można nawet otrzymać usieciowany produkt:

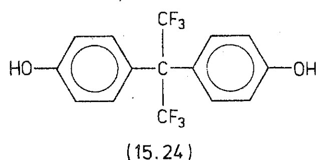


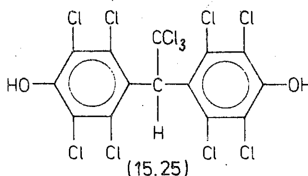


W drugiej grupie będą występowały produkty reakcji epoksydowych monomerów wielofunkcyjnych, jak np. epichlorohydryna gliceryny, z wielowodorotlenowymi fenolami, jak różnego rodzaju tzw. diany:

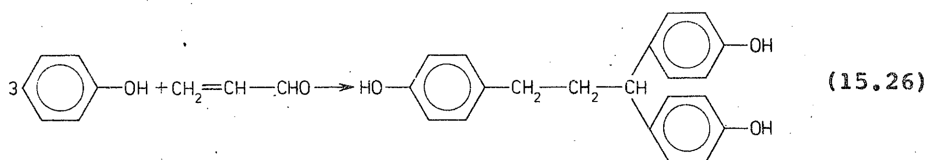


Najpopularniejszy z nich to dian otrzymany z fenolu i acetonu (A i B = CH_3), lecz znane są liczne inne, w tym specjalne, np. z układami fluorowymi [wzór (15.24)] lub chlorowymi [wzór (15.25)]:

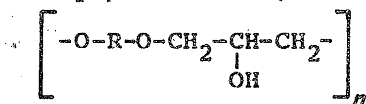




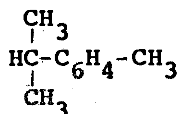
używane do otrzymania żywic chemoodpornych i trudno palnych, albo też produkty reakcji fenoli z akroleiną:



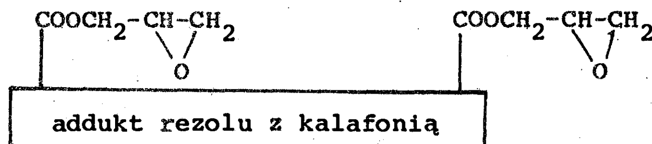
Przy polimeryzacji w specjalnych warunkach, np. wobec katalizatorów Friedela-Craftsa lub na granicy faz epichlorohydryny gliceryny z dianem, powstają produkty polieterowe, zwane żywicami „fenoksy":



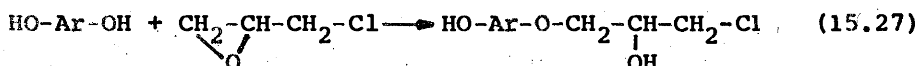
o dużych masach cząsteczkowych i dobrych właściwościach mechanicznych. Przez dobór monomerów można zmieniać w szerokich granicach właściwości tych polimerów, np. temperaturę zeszklenia od 348 K dla alifatycznych odpowiedników dianu do 528 K dla aromatycznych pochodnych typu



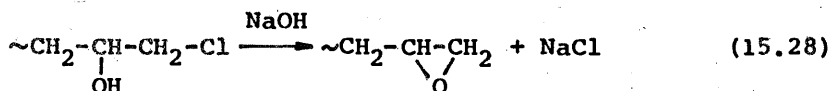
Osobną grupę stanowią epoksydowane, np. epichlorohydryną gliceryny, nowolaki, a także opracowane przez autora estry glicydowe chlorowanej kalafonii lub kwasów albertolowych:



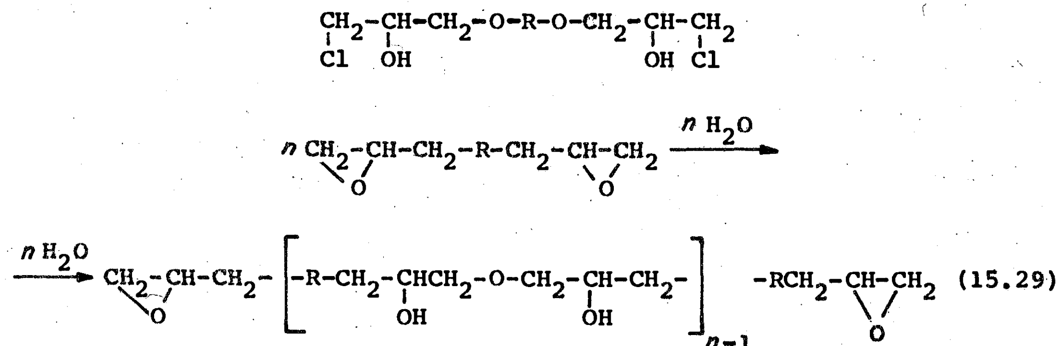
Do najpopularniejszych należy żywica z dianu i epichlorohydryny gliceryny. Proces przebiega przez addycję grupy fenolowej do epoksydowej:



co następuje z jednoczesnym wytworzeniem wolnej grupy hydroksylowej. Poza tym w środowisku alkalicznym następuje jonogenne odszczepienie chlorowodoru z wytworzeniem nowej grupy epoksydowej:



która reaguje jak w równ. (15.27) rozwijając materialny łańcuch poliepoksydu. W procesie tym występują również reakcje uboczne, jak wytwarzanie eterów glicydowych z dwóch reszt epichlorohydryny gliceryny:



W środowisku wodnym możliwe jest przereagowanie chlorku sodu z grupami epoksydowymi z wytworzeniem z powrotem grupy chlorometylowej

lub zmydlenie epichlorohydryny gliceryny do gliceryny. Możliwe jest też występowanie reakcji między drugorzędową grupą hydroksylową w łańcuchu a grupą epoksydową epichlorohydryny gliceryny, prowadzącej do rozgałęzień łańcucha. Na ogół powstają produkty o niedużych masach cząsteczkowych, rzędu tysiąca gramów (tab. 15.2).

T a b e l a 15.2

Zawartość grup hydroksylowych w żywicy epoksydowej w zależności od stopnia przereagowania

Stopień polimeryzacji	Polimer I*		Polimer II**	
	masa cząsteczkowa	zawartość grup OH, %	masa cząsteczkowa	zawartość grup OH, %
0,2	398	0,54	408	1,70
0,8	490	1,28	614	4,43
2,5	1050	4,00	1195	7,10
4,0	1476	4,60	1708	7,95
10	3180	5,35	3760	9,05
17	5168	5,56	6154	9,40

*Polimer I - z dianu.
**Polimer II - polimeryzacja eteru dwuglicydowego.

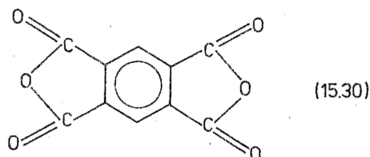
Żywice epoksydowe otrzymane przez utlenienie najczęściej związków alifatycznych lub cykloalifatycznych mało- lub wielkocząsteczkowych, np. polibutadienu, utlenia się najczęściej nadkwasami lub superperhydrolem (70%).

Żywice epoksydowe mogą być stosunkowo łatwo utwardzane. Realizuje się to przez:

1) jonowo-katalityczną polimeryzację grup epoksydowych i hydroksylowych żywicy, np. wobec NR_3, a ostatnio modnych adduktów amin z trójfluorkiem boru. Addukty te rozkładają się w charakterystycznych dla siebie temperaturach, przez co następuje dopiero wtedy rozpoczęcie procesu utwardzania. Jest to wygodne, gdyż mieszanki nie będą mogły ulegać przedwczesnemu żelowaniu;

2) użycie specjalnych utwardzaczy mających kilka grup reagujących z żywicą epoksydową.

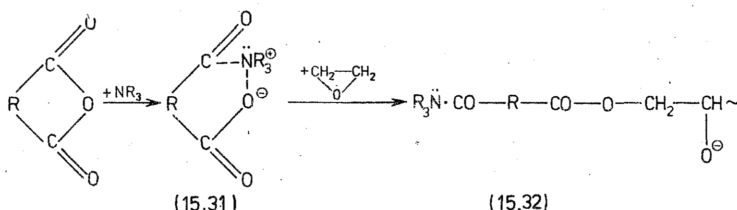
Do grupy tej należą pierwszo- i drugorzędowe aminy, amidy, kwasy organiczne. Związki te tworzą produkty usieciowania będące żywicami poliamidowo-epoksydowymi o bardzo dobrych właściwościach. Mogą to być wielokarboksylowe kwasy lub ich bezwodniki, jak np. bezwodnik kwasu ftalowego lub piromelitowego:



(15.30)

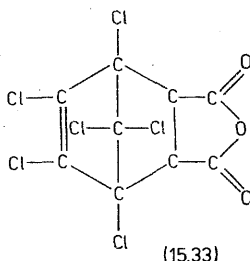
Układy te usieciowują się zazwyczaj w podwyższonych temperaturach, nawet rzędu 470 K.

Proces ten może być katalizowany zasadami Lewisa, jak NR_3, RONa. Przebiega wówczas proces jonowy, w którym powstały w kompleksie z aminą anion karboksylowy utwardzacza [wzór (15.31)] zainicjowuje proces polimeryzacji grupy epoksydowej, prowadząc do usieciowania [wzór (15.32)]:



(15.31) (15.32)

W przypadku użycia do tego celu bezwodników zawierających fluorowiec, np. kwasu heksachloroendometylenotetrahydroftalowego (tzw. HET):



(15.33)

można jednocześnie nadać tworzywu właściwości samogaśnięcia i polepszyć jego chemiczną odporność. Można też z utwardzaczem wprowadzić elementy strukturalne, nadające elastyczność, jak np. w amidach dimeryzowanych kwasów tłuszczowych.

Żywice epoksydowe mogą być dodatkowo modyfikowane, przez co można jeszcze bardziej urozmaicić ich asortyment. Do najpopularniejszych typów należą:

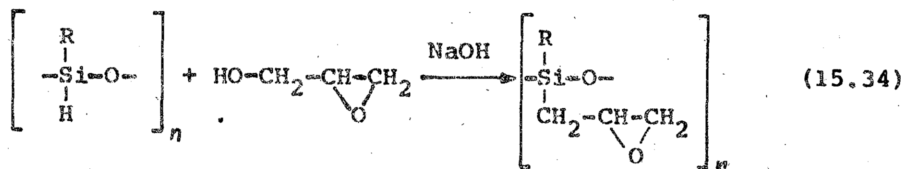
1) estryfikowane kwasami tłuszczowymi:

a) nasyconymi – jako zmiękczacze,

b) nienasyconymi – jako schnące na powietrzu żywice (można je dodatkowo epoksydować lub winylować);

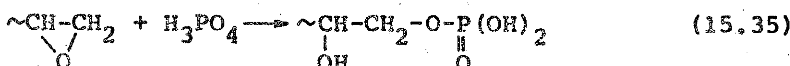
2) produkty bezwodnika maleinowego oraz kwasu ftalowego - jako produkty rozpuszczalne w wodzie i do celów nakładania elektroforetycznego;

3) silikonowane żywice - jako tworzywa o polepszonej niepalności i odporności, np.:



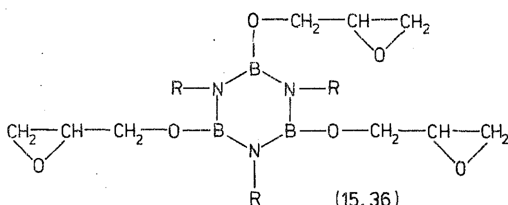
(15.34)

4) pochodne fosforoorganiczne:

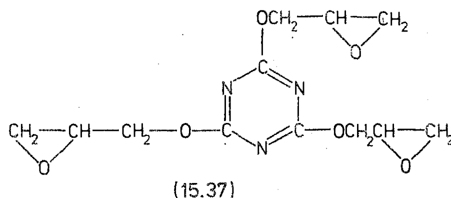


(15.35)

5) pochodne borazyny [wzór (15.36)] lub kwasu cyjanurowego [wzór (15.37)]:



(15.36)

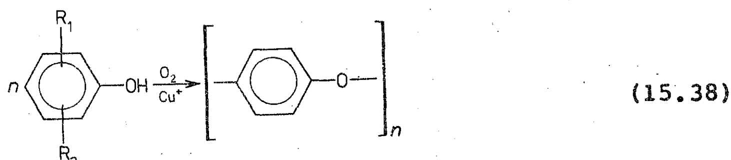


(15.37)

6) możliwa też jest modyfikacja innymi polimerami, prowadząca często do ich wzajemnego usieciowania, jak w przypadku żywic np. fenolowo- lub melaminowo-formaldehydowych.

Z przedstawionego materiału widać, jak bogata jest rodzina żywic epoksydowych. Większość z nich ma bardzo cenne właściwości. Stąd duże zapotrzebowanie i wszechstronne ich stosowanie, zwłaszcza że możliwe jest otrzymanie tą drogą płynnych tworzyw grubowarstwowych z aktywnymi rozpuszczalnikami, a nawet - według autora niniejszego opracowania - z aktywnymi zmiękczaczami.

Polioksyfenyleny. Do grupy polieterów aromatycznych zalicza się polimery otrzymane przez utleniającą polimeryzację fenoli, jak np.:



(15.38)

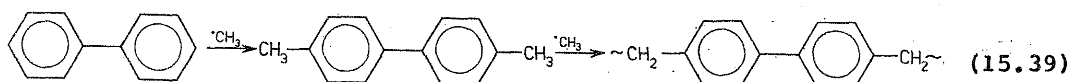
Są to produkty o dobrych właściwościach termicznych (odporność 470--480 K dla stałej pracy). Są też odporne na działanie związków agresywnych, zarówno kwaśnych jak i alkalicznych.

Polinadtlenki. Jest to grupa nowoczesnych polimerów, w których układy polinadtlenkowe mogą występować zarówno w łańcuchach bocznych polimeru, jak i stanowić wiązanie łańcucha głównego.

Otrzymuje się je głównie przez utlenienie węglowodorów o sprzężonych wiązaniach podwójnych. Polimer powstaje poprzez 1,2 i 1,4 układy nadtlenkowe. Polimery te m.in. mogą służyć jako inicjatory polimeryzacji lub jako matryce inicjujące polimeryzację szczepioną w regularny sposób.

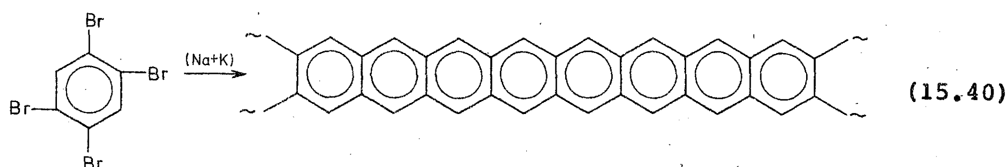
15.3. POLIMERY ARYLOWO-METYLENOWE

Omawiano już niektóre typy poliwęglowodorów aromatycznych. Polimerów tego typu opracowanych jest znacznie więcej, gdyż łańcuchy aromatyczne odznaczają się dobrymi właściwościami cieplnymi i odpornością. Do takiej grupy związków należą poliarylany, otrzymane np. z dwufenyli i rodników metylowych:



(15.39)

a także polimery polipierścieniowe, otrzymane w polikondensacji 1,2,4,5-czterobromobenzenu wobec mieszaniny stopu metalicznego sodu i potasu:



(15.40)

Polimery tego typu swymi właściwościami cieplnymi dorównują nawet żywicom silikonowym. Otrzymano je przy zastosowaniu drastycznych sposobów.

Opracowane są grupy metod, w których wykorzystuje się większą reaktywność odpowiednio dobranych innych substratów. Do grupy takich związków zalicza się popularną grupę polimerów otrzymanych przy użyciu aldehydów, a zwłaszcza formaldehydu. Z grupy takich polimerów do najbardziej interesujących i popularnych należą:

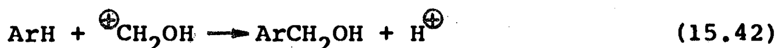
1) poliformolity,
2) żywice fenolowo-formaldehydowe.

P o l i f o r m o l i t a m i są nazwane polimery formaldehydu z węglowodorami aromatycznymi. Ze względu na stosunkowo małą ruchliwość atomów wodoru w pierścieniu aromatycznym, konieczne jest stosowanie kwaśnych katalizatorów. W pierwszym stadium proces polega na przyłączeniu protonu do spolaryzowanego wiązania karbonylowego:



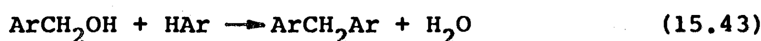
$$H_2C{=}O + H^{\oplus} \longrightarrow {}^{\oplus}CH_2OH \qquad (15.41)$$

z wytworzeniem aromatycznej pochodnej hydroksymetylenowej:



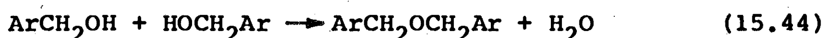
$$ArH + {}^{\oplus}CH_2OH \longrightarrow ArCH_2OH + H^{\oplus} \qquad (15.42)$$

W drugim stadium procesu następują reakcje grupy hydroksymetylenowej powstałego hydroksymetylenoarylu z wyjściowym węglowodorem:



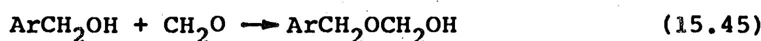
$$ArCH_2OH + HAr \longrightarrow ArCH_2Ar + H_2O \qquad (15.43)$$

z jego pochodną hydroksymetylenową:



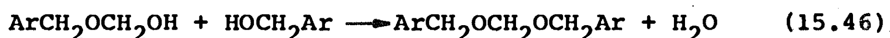
$$ArCH_2OH + HOCH_2Ar \longrightarrow ArCH_2OCH_2Ar + H_2O \qquad (15.44)$$

a nawet z formaldehydem:



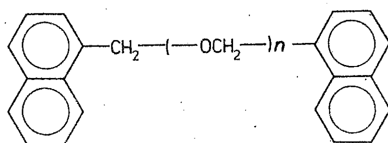
$$ArCH_2OH + CH_2O \longrightarrow ArCH_2OCH_2OH \qquad (15.45)$$

potem znowu z pochodną hydroksymetylenową;

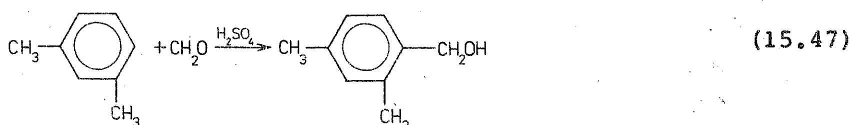


$$ArCH_2OCH_2OH + HOCH_2Ar \longrightarrow ArCH_2OCH_2OCH_2Ar + H_2O \qquad (15.46)$$

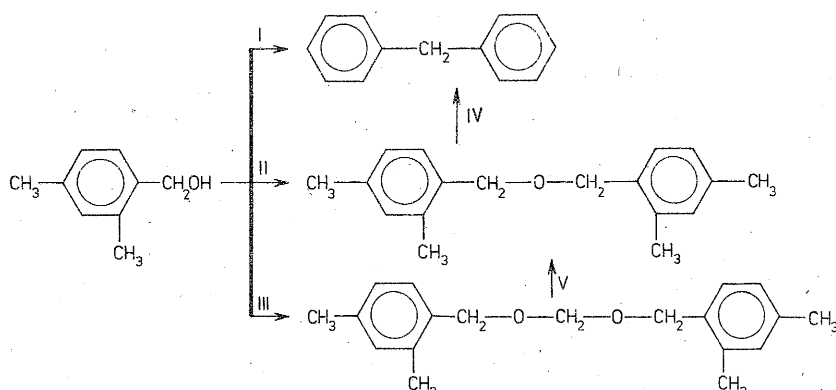
Reakcje te prowadzą do połączenia pierścieni aromatycznych różnymi wiązaniami. Są to wiązania metylenowe [równ. (15.43)], dwumetylenoeterowe [równ. (15.44)] lub trójmetylenoacetalowe [równ. (15.46)]. Znane są także przypadki występowania mostku poliacetalowego:



Produkty te mogą w określonych warunkach ulegać przekształceniu, zmieniając typ wiązania między pierścieniami, jak w przypadku formolitów *m*-ksylenowo-formaldehydowych:

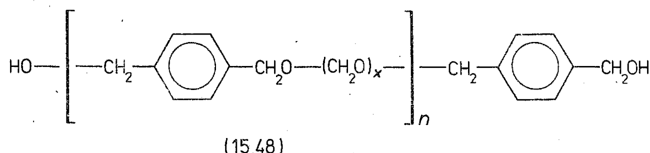


Powstała pochodna hydroksymetylenowa, w zależności od warunków, może reagować w różnych układach:



W wyższej temperaturze i w środowisku kwaśnym przebiega głównie reakcja I, tj. z *m*-ksylenem. Najwięcej jednak powstaje produktu reakcji II, gdyż tworzy się on szybciej niż pochodne metylenowe. W obecności jednak większych ilości formaldehydu wytwarzają się związki z mostkami acetalowymi (reakcja III). W wyższych temperaturach i w obecności kwaśnych katalizatorów następuje rozpad mostków acetalowych do eterowych (reakcja V), a potem do metylenowych (reakcja I).

Moszczyńska i Szewczenko w interesujący sposób udowodnili budowę formolitów, polikondensując *p*-ksylilenoglikol z formaldehydem do analogów formolitów o budowie:



(15.48)

Skład ugrupowań atomów w takim polimerze przedstawia tab. 15.3. Widać z niej, że w omawianych polimerach zachowują się pewne ilości grup hydroksymetylenowych i jest stosunkowo duży udział mostków acetalowych.

T a b e l a 15.3

Charakterystyka ugrupowań w polimerach *p*-ksylilenoglikolu z formaldehydem

Masa cząsteczkowa		Zawartość tlenu, %			
krioskopowa	wg grup końcowych OH	ogólna	acetalowy	hydroksylowy	eterowy
1050	1180	21,1	18,5	2,7	-
1700	1780	21,3	19,5	1,5	-
1920	2280	21,2	19,6	1,4	0,2

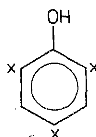
Formolity mogą być otrzymywane również przy użyciu innych aldehydów, jak octowy lub chloral.

Formolity są reaktywne z różnymi reagentami, jak fenole, prowadząc nawet do usieciowania. Reakcje te przebiegają za pośrednictwem zarówno grup hydroksymetylenowych, jak i acetalowych formolitu. Można w ten sposób uzyskać efekt poprawy termicznych właściwości tych żywic. Acetalowe mostki rozkładają się bowiem w niższych temperaturach (rzędu 510 K) niż mostki dwumetylenoeterowe, które są w tych temperaturach jeszcze zupełnie trwałe.

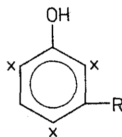
15.4. ŻYWICE FENOLOWO-FORMALDEHYDOWE

Obecność w pierścieniu aromatycznym takiego podstawnika, jak grupa hydroksylowa, powoduje, wskutek sprzężeń π-elektronowych, protonizację atomów wodoru w położeniu *para* i *orto*. Stwarza to możliwość znacznie łatwiejszej wymiany tych atomów wodoru niż w przypadku formolitów.

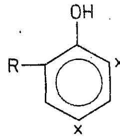
Fenol jest więc monomerem - pod względem ruchliwości w pierścieniu atomów wodoru - trójfunkcyjnym [wzór (15.49)]:



(15.49)



(15.50)



(15.51)

Dwupodstawione fenole mogą mieć wzmocnioną aktywność tych atomów wodoru [wzór (15.50)] lub osłabionoą, zwłaszcza jeśli drugi podstaw-

nik zajmie jedną z pozycji *orto* lub *para* [wzór (15.51)]. Takie pochodne są dwufunkcyjne. W miarę zwiększania liczby podstawników można dojść do fenoli jedno- lub zerofunkcyjnych. W zależności więc od funkcyjności użytego fenolu, możliwe jest otrzymanie polimerów usieciowanych (z trójfunkcyjnych) lub liniowych (z dwufunkcyjnych). Można to również regulować przez użycie w odpowiednich stosunkach molowych formaldehydu i fenolu.

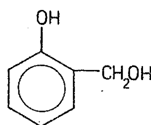
Najczęściej używane surowce do produkcji żywic fenolowych to fenol, krezole, ksylenole, izobutylofenole oraz formaldehyd. Proces przebiega podobnie jak przy powstawaniu formolitów, ale w bardziej łagodnych warunkach. Ze względu na korzystne warunki równowagowe, reakcja może być prowadzona nawet w środowisku wodnym. Umożliwia to zastosowanie taniego i wygodnego roztworu wodnego formaldehydu, zwanego formaliną.

Proces dzieli się na dwa zasadnicze stadia:

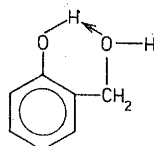
a) addycji formaldehydu do fenolu,

b) polikondensacji hydroksymetylenowych pochodnych fenoli do produktów liniowych, rozgałęzionych, a nawet usieciowanych przestrzennie.

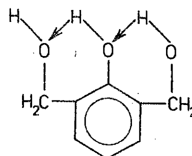
Addycja formaldehydu do fenolu przebiega zarówno wobec katalizatorów zasadowych, np. NaOH, $Ba(OH)_2$, jak i kwaśnych, np. HCl, kwas mlekowy. Wynikiem reakcji jest powstanie pochodnych *o*- lub *p*-hydroksymetylenowych fenolu [wzór (15.52)]. W środowisku alkalicznym grupy wodorotlenowe tych związków wiążą się w wiązaniach mostków wodorowych, co zwiększa ich trwałość [wzory (15.53) i (15.54)]:



(15.52)

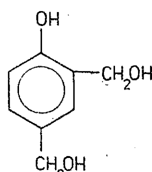


(15.53)

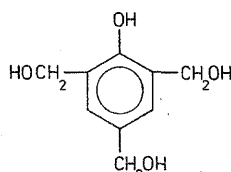


(15.54)

W dalszym etapie następują reakcje metylopochodnych z kolejnymi cząsteczkami formaldehydu, prowadzące do wytworzenia odpowiednio dwu- i trójhydroksymetylenofenolu:

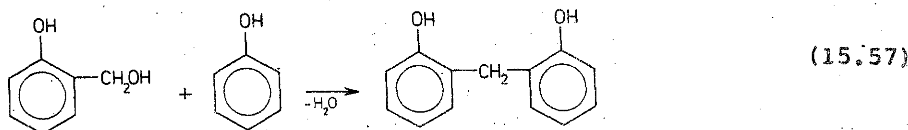


(15.55)

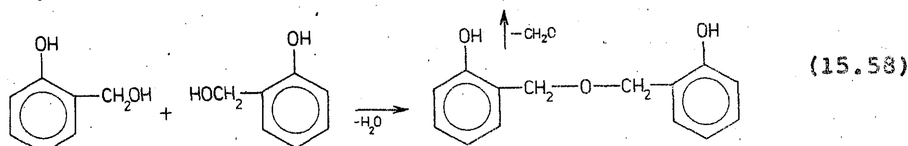


(15.56)

lub reakcje tych pochodnych między sobą. Reakcje te mogą przebiegać różnymi drogami. Metylolofenol w reakcji z fenolem tworzy w środowisku kwaśnym produkt połączony mostkiem metylenowych r [równ. (15. 57)], a z metylolofenolem, zwłaszcza w środowisku alkalicznym, tworzy produkt połączony za pośrednictwem obu grup hydroksymetylenowych, z mostkiem dwumetylenoeterowym [rów. (15.58)]:



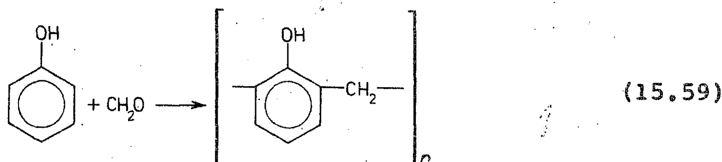
(15.57)



(15.58)

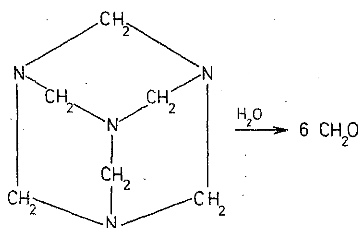
Mostek ten w wyższych temperaturach i kwaśnym środowisku może ulec przekształceniu do wiązania metylenowego, z wydzieleniem cząsteczki formaldehydu. Powstałe produkty mogą reagować w podobny sposób dalej aż do związków wielkocząsteczkowych, ewentualnie usieciowanych. Przedwczesne usieciowanie żywicy zazwyczaj jest niekorzystne. Dlatego też stosuje się dwie grupy metod zabezpieczających przed tym.

W pierwszej metodzie otrzymuje się początkowo tzw. n o w o l a k i, które są liniowymi polimerami niereaktywnymi, gdyż nie mają one wolnych grup hydroksymetylenowych. Nowolaki otrzymuje się przy użyciu niedużego nadmiaru fenolu w stosunku do formaldehydu, w środowisku kwaśnym, zapewniającym dodatkowo eliminację wolnych grup metylolowych:

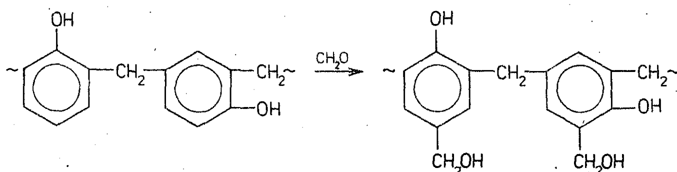


(15.59)

W odpowiednim momencie, najlepiej już w trakcie formowania, nowolaki mogą przereagować z formaldehydem [równ. (15.61)]. Powstaje wtedy produkt z wolnymi grupami metylolowymi, zwany popularnie r e z o l e m. Realizuje się to przez użycie albo poliformaldehydu bezwodnego, albo np. urotropiny [wzór (15.60)], która może być źródłem formaldehydu:

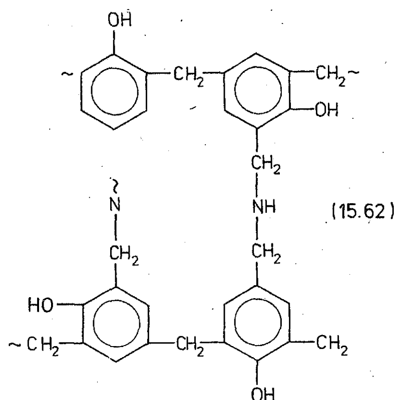


(15.60)



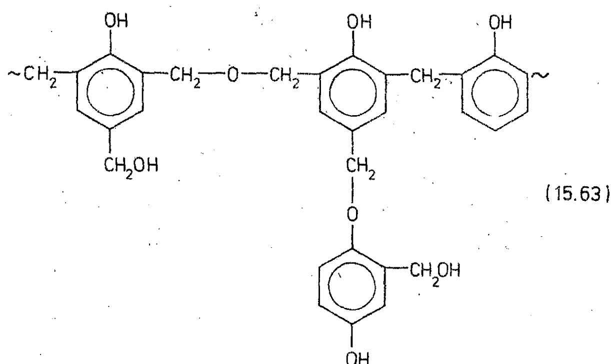
(15.61)

Możliwe jest też wbudowanie się do nowolaku układów aminowych z urotropiny, prowadzące do usieciowania:



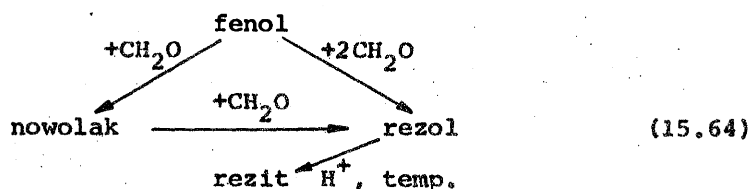
Powstały z nowolaku rezol [równ. (15.61)], pod działaniem kwaśnych katalizatorów i w podwyższonych temperaturach, również przechodzi w produkt usieciowany, przez przereagowanie grup hydroksylowych jednego łańcucha z drugim łańcuchem. Produkt usieciowania żywic fenolowych nazywa się r e z i t e m.

Można też przeprowadzić powyższą syntezę w inny sposób, a mianowicie doprowadzając od razu do powstania rezolu. W tym celu stosuje się nadmiar aldehydu w stosunku do fenolu. Proces prowadzi się w odpowiednio łagodnych warunkach, tj. w niewysokiej temperaturze, w środowisku alkalicznym lub słabo kwaśnym. Powstają wtedy produkty mające wolne grupy hydroksymetylenowe. Pierścienie rezolu są połączone mostkami metylenowymi i dwumetylenoeterowymi [równ. (15.58)]. Rezol ma więc ogólny wzór:



Ogrzewanie rezoli do wyższych temperatur lub wobec kwasów prowadzi do przejścia w rezity.

Można więc procesy powstawania żywic fenolowo-formaldehydowych przedstawić następującym schematem:



15.4.1. Modyfikowane żywice fenolowe

Żywice z fenoli mają umiarkowaną polarność, wypływającą z obecności grup hydroksylowych fenoli. Nie wystarcza to do nadania im rozpuszczalności w wodzie, co uzyskuje się dopiero po wprowadzeniu wolnych grup metylolowych. Żywice te nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach węglowodorowych, a także ,,nie znoszą się'' z innymi hydrofobowymi polimerami. Ponadto żywice fenolowe są kruche i mało przyczepne, co dla celów innych niż konstrukcyjne jest wadą.

Otrzymanie żywic z krezoli wprowadza pewną poprawę elastyczności, ale nie jest ona jeszcze wystarczająca do wielu celów. Dopiero użycie do syntezy izopropylowych pochodnych fenoli zmienia wyraźniej właściwości tworzyw.

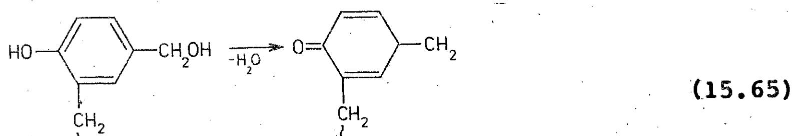
Jednakże w dalszym ciągu nie są to jeszcze rozwiązania zapewniające najwyższą elastyczność. Do takich celów, jak tworzywa powłokowe, stosuje się cienkie powłoczki polimeru o grubości rzędu 100 μm, tak że tworzywo winno odznaczać się wyjątkowo dobrymi właściwościami. Do tego celu stosuje się specjalne, modyfikowane żywice fenolowe. Należą do nich żywice:

1) modyfikowane butanolem i kwasami tłuszczowymi,

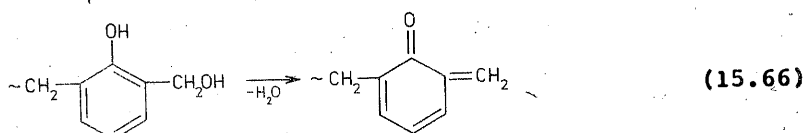
2) modyfikowane kalafonią i gliceryną.

W obu grupach modyfikatów wykorzystuje się reaktywność nienasyconych układów sprzężonych rezolu fenolowego, do połączenia się według mechanizmu Dielsa-Aldera z innymi związkami nienasyconymi.

Według Hultscha w żywicy fenolowej występują układy chinonometydowe *para* [równ. (15.65)] lub *orto* [równ. (15.66)]:

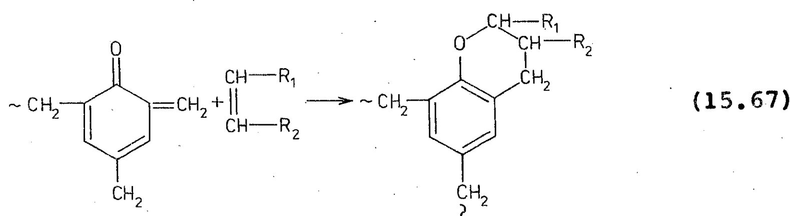


(15.65)



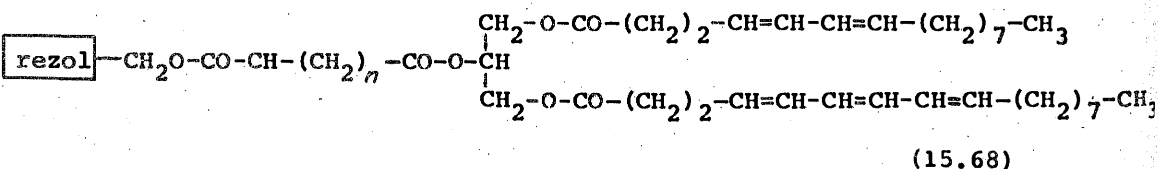
(15.66)

Te sprzężone układy kilku wiązań podwójnych są bardzo reaktywne i stanowią składową dienową syntezy. Po zetknięciu się z innym związkiem nienasyconym następuje cyklizacja do pierścienia chromanowego, który łączy obydwie składowe w jeden związek - modyfikowaną żywicę fenolową:



(15.67)

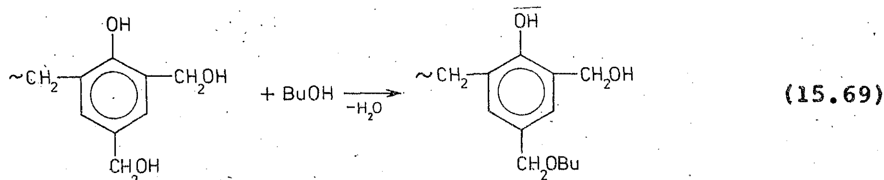
Do modyfikacji żywicy nienasyconymi kwasami używa się oleju tungowego, który, będąc trójglicerydem kwasów nienasyconych, nawet o trzech sprzężonych wiązaniach, jest bardzo reaktywny. W ten sposób do rezolu fenolowego zostają wbudowane wolne łańcuchy tłuszczowe:



(15.68)

Nadają one żywicy dużą elastyczność, a zarazem zdolność wysychania za pomocą tlenu z powietrza przez reakcję autooksydacji. W celu po-

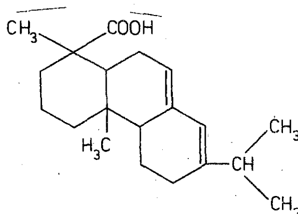
prawienia mieszalności i stabilności rezolu w trakcie modyfikacji, dodatkowo jeszcze modyfikuje się go przez estryfikację butanolem grup hydroksylowych:



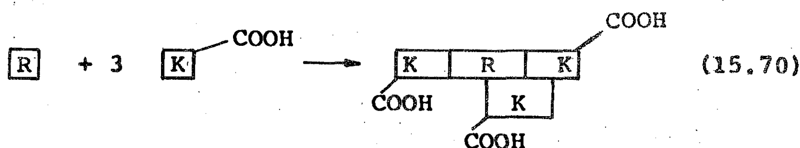
(15.69)

Z takich żywic otrzymuje się cenne powłoki chemoodporne, stosowane nawet do produkcji puszek konserwowych.

Do drugiej grupy modyfikatów układów chromanowych zalicza się addukty rezolu z kalafonią, której kwasy żywiczne, jak abietynowy:

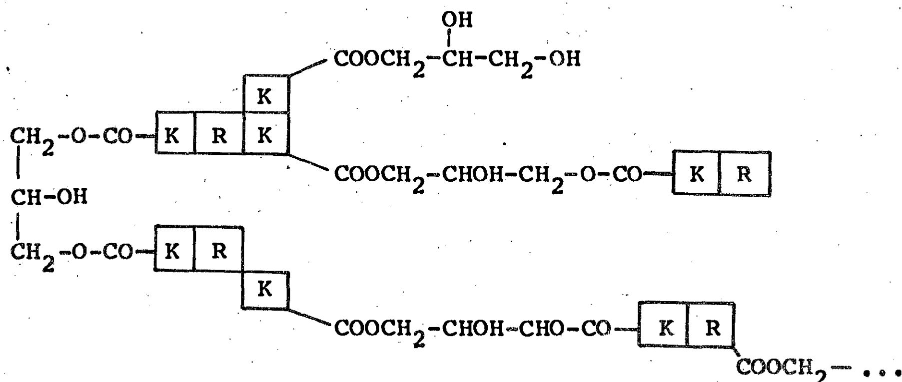


reagując z układem chinonometydowym rezolu wbudowują się do żywicy, tworząc tzw. kwasy albertolowe (R oznacza rezol, K - kalafonię):



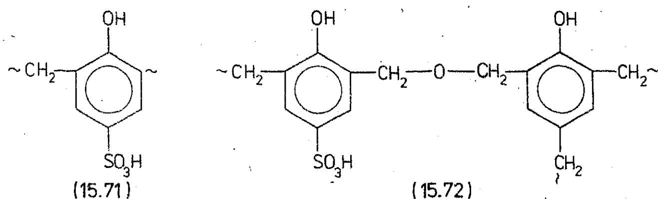
(15.70)

Kwasy albertolowe mogą być używane do niektórych celów ze względu na obecność grup karboksylowych. Do większości celów kwasy albertolowe dodatkowo modyfikuje się przez estryfikację i to alkoholem wielowodorotlenowym, jak gliceryna, w celu zwiększenia masy cząsteczkowej i temperatury. Schematycznie przedstawia to wzór:



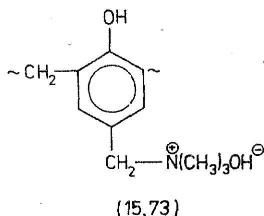
Estryfikowane kwasy albertolowe, tzw. albertole, w Polsce zwane baltole, często zwane sztucznymi kopalami, odznaczają się szczególnie dobrą odpornością na działanie czynników atmosferycznych. Mają one stosunkowo wysokie temperatury topnienia, rzędu 420-450 K. Znalazły szerokie zastosowanie w produkcji tworzyw powłokowych.

Z innych sposobów modyfikacji żywic fenolowych na zainteresowanie zasługują metody wprowadzania grup jonogennych do tych żywic. Otrzymuje się wtedy polielektrolity lub wymieniacze jonowe. Należą do nich takie np. związki, jak sulfonowany nowolak [wzór (15.71)] lub sulfonowany rezit [wzór (15.72)], będące kationitami:



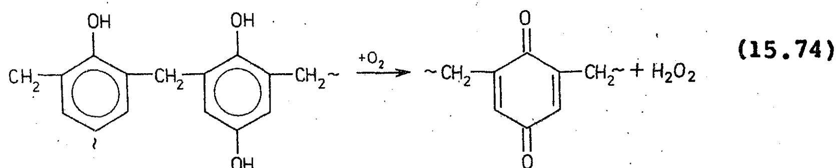
(15.71) (15.72)

Po wbudowaniu do rezitu układów anionowych, powstają z nich anionity:



(15.73)

Bardzo interesującą pochodną stanowią żywice fenolowe, zawierające w składzie monomerów hydrochinon. Związek ten nadaje całej żywicy właściwości oksydacyjno-redukcyjne. Są to redoksowe jonity zwane inaczej wymieniaczami elektronów. Znajdują one wiele ciekawych zastosowań. jak np. w reakcji, która jest jednocześnie przykładem związku pochłaniającego tlen oraz oryginalnej metody produkcji wody utlenionej:



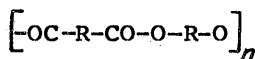
(15.74)

16. POLIMERY Z GRUPAMI KARBOKSYLOWYMI I ICH POCHODNE

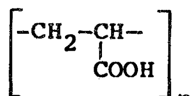
Jest to również duża grupa związków wielkocząsteczkowych polimeryzacyjnych i polikondensacyjnych. Można je podzielić według różnych zasad, a mianowicie:

a) położenia grupy w łańcuchu:
   1) głównym [wzór (16.1)],
   2) bocznym [wzór (16.2)],
   3) podstawnika [wzór (16.3)],

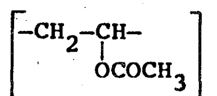
b) występowania grupy w postaci:
   1) wolnej grupy karboksylowej [wzory (16.2), (16.5)],
   2) polibezwodnikowej [wzór (16.4)],
   3) poliestrowej [wzór (16.1)],
   4) innych pochodnych [wzór (16.6)]:



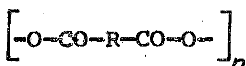
(16.1)



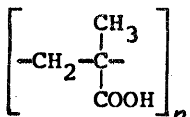
(16.2)



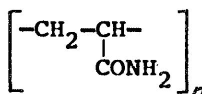
(16.3)



(16.4)



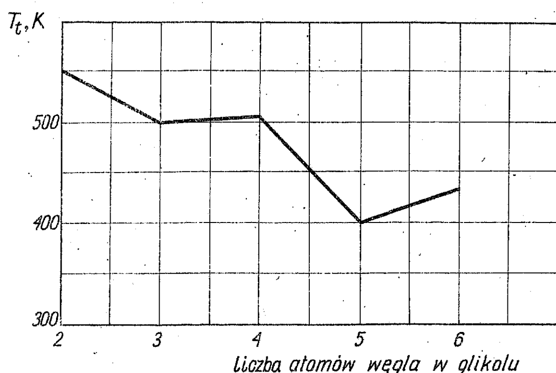
(16.5)



(16.6)

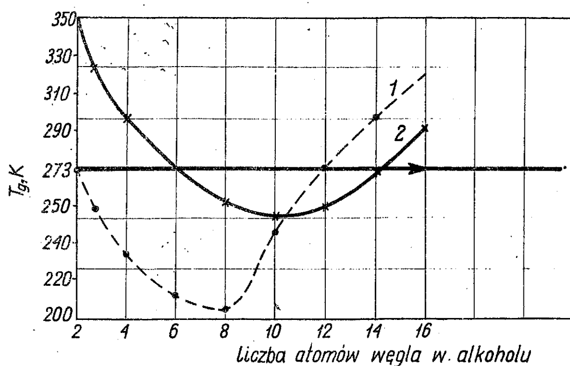
Grupy karboksylowe występujące w łańcuchu głównym są związane w połączenia tworzące ten łańcuch i - wskutek ogólnych utrudnień przestrzennych oraz występowania często dużych sił cząsteczkowych - są bardziej odporne na działanie czynników agresywnych, w tym zmydlających, od analogicznych grup w łańcuchu bocznym lub bocznego podstawnika. Na końcach łańcuchów polimerów tego typu [wzór (16.1)] mogą znaleźć się wolne grupy karboksylowe. Polimery te, dzięki występowaniu polarnych grup, skłonne są do tworzenia mostków wodorowych międzyłańcuchowych, co przy odpowiedniej częstotliwości powtarzania się

w łańcuchu może doprowadzić do powstania polimerów o szczególnie wysokich temperaturach zeszklenia. Odległość między tymi grupami, a także zasady parzystych liczb atomów węgla, decyduje o większej lub mniejszej giętkości, elastyczności polimerów lub sztywności, a



Rys. 16.1. Temperatura topnienia poliestrów kwasu tereftalowego w zależności od długości łańcucha glikolu

także krystaliczności. Zależność tę przedstawia rys. 16.1, na którym schodkowo zmienia się temperatura zeszklenia poliestru w miarę zwiększania się liczby atomów węgla oddzielających dwie grupy hydroksylowe glikolu w łańcuchu.



Rys. 16.2. Zależność temperatury zeszklenia poliakrylanów (*1*) i polimetrakrylanów (*2*) od długości łańcucha alkoholu

Również duży wpływ na temperaturę zeszklenia polimeru wywiera długość podstawnika bocznego. Przedstawiono to na rys. 16.2 na przykładzie poliakrylanów i polimetakrylanów. Obie krzywe mają podobny kształt, początkowo bowiem dłuższe podstawniki spełniają wobec polimeru rolę wewnętrznego zmiękczacza. Im dłuższe w tym zakresie łańcuchy boczne, tym bardziej oddalają się od siebie łańcuchy główne i tym mniejsze są siły międzycząsteczkowe, a tym samym niższa temperatura zeszklenia polimeru. Jednakże przy zbyt długich łańcuchach,

powyżej 10 atomów węgla, następuje utrudnienie ruchliwości łańcuchów i ich usztywnienie. Powstałe polimery mają już wyższe temperatury topnienia i uzyskują właściwości wosków. Również inny boczny podstawnik w samym łańcuchu polimeru, jakim jest w omawianym przykładzie grupa metylowa, wpływa na to, że temperatury zeszklenia akrylanów (krzywa *1*) są odpowiednio niższe od metakrylanów (krzywa *2*).

16.1. POLIMERY Z GRUPĄ KARBOKSYLOWĄ W ŁAŃCUCHU BOCZNYM

Mogą to być polimery mające grupę karboksylową

a) wolną - jak w kwasie poliakrylowym lub polimetakrylowym [wzory (16.2)-(16.5)],

b) zestryfikowaną - jak w poliakrylanie metylu [wzór (16.1)],

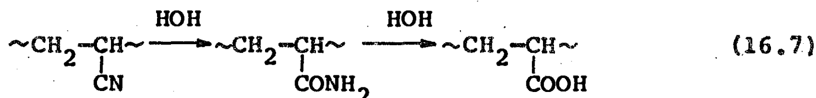
c) podstawioną innymi podstawnikami, jak np. w poliakrylamidzie [wzór (16.6)].

Kwas poliakrylowy. Kwas poliakrylowy można otrzymać dwoma zasadniczymi sposobami:

a) bezpośrednio przez polimeryzację z monomerów,

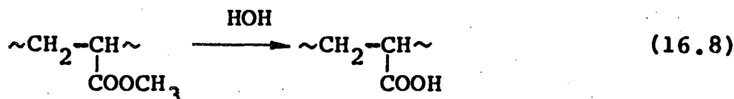
b) pośrednio - przez reakcje gotowych polimerów, a głównie przez:

1) hydrolizę poliakrylonitrylu



$$\sim CH_2-\underset{CN}{CH}\sim \xrightarrow{HOH} \sim CH_2-\underset{CONH_2}{CH}\sim \xrightarrow{HOH} \sim CH_2-\underset{COOH}{CH}\sim \qquad (16.7)$$

2) hydrolizę poliakrylanu metylu



$$\sim CH_2-\underset{COOCH_3}{CH}\sim \xrightarrow{HOH} \sim CH_2-\underset{COOH}{CH}\sim \qquad (16.8)$$

Kwasy poliakrylowy i polimetakrylowy znalazły szerokie zastosowanie jako polieelektrolity. Są one rozpuszczalne w alkalicznych roztworach wodnych. Z jonami metali wielowartościowych (również prace autora skryptu) tworzą nierozpuszczalne osady o interesujących właściwościach, np. sole kobaltowe są selektywnie przepuszczalne dla określonych zakresów fal świetlnych i są używane jako filtry świetlne. Nierozpuszczalność soli można również wykorzystać do oczyszczenia roztworów z jonów metali wielowartościowych. Są to związki mające znaczenie w biochemii.

<u>Inne polimery karboksylowe.</u> Z licznych polimerów tej grupy można wymienić specjalnie karboksylowane polimery. Grupy karboksylowe wprowadza się różnymi drogami; ciekawsze z nich to:

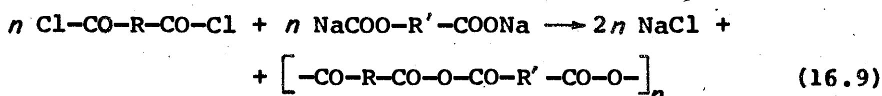
1) działanie kwasu chlorooctowego np. na celulozę, z wytworzeniem karboksymetylenocelulozy, znanego zagęszczacza roztworów wodnych,

2) działanie bezwodnika kwasu maleinowego lub ftalowego na polimery w celu nadania im np. rozpuszczalności w wodzie.

<u>Polibezwodniki.</u> Jest to nowoczesna, interesująca grupa polimerów. Do najciekawszych należą polibezwodniki mające układ bezwodnikowy w łańcuchu głównym. Układy takie, w odróżnieniu od ich małocząsteczkowych analogów, są odporne na działanie czynników zmydlających.

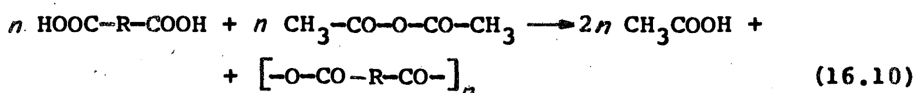
Polibezwodniki można otrzymać różnymi sposobami, np. przez:

a) działanie chlorków kwasowych na sole kwasowe związków wielofunkcyjnych (reakcję tę prowadzi się na granicy faz):



$$n\ \mathrm{Cl{-}CO{-}R{-}CO{-}Cl} + n\ \mathrm{NaCOO{-}R'{-}COONa} \longrightarrow 2n\ \mathrm{NaCl} + \left[\mathrm{-CO{-}R{-}CO{-}O{-}CO{-}R'{-}CO{-}O-}\right]_n \quad (16.9)$$

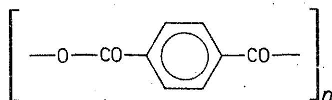
b) oddestylowanie kwasów małocząsteczkowych z mieszaniny pomocniczego bezwodnika jednofunkcyjnego kwasu i kwasów wielokarboksylowych:



$$n\ \mathrm{HOOC{-}R{-}COOH} + n\ \mathrm{CH_3{-}CO{-}O{-}CO{-}CH_3} \longrightarrow 2n\ \mathrm{CH_3COOH} + \left[\mathrm{-O{-}CO{-}R{-}CO-}\right]_n \quad (16.10)$$

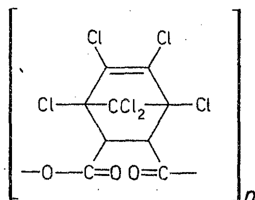
c) termiczna polikondensacja dwuoctanów kwasów dwukarboksylowych.

Otrzymano tą drogą szereg nowych polimerów, w tym liniowych, np. polibezwodnik kwasu tereftalowego:



(16.11)

Interesujący jest też samogasnący polibezwodnik kwasów chloroftalowych, np. tzw. HET:



(16.12)

Cenne właściwości mają polibezwodniki kwasów zawierających pięcioczłonowe pierścienie, np. furanowe, tiofenowe, pirolidynowe. Otrzymano również kopolimery bezwodnikowe kwasów: izoftalowego, tereftalowego i adypinowego.

Polibezwodniki aromatyczne odznaczają się wysokimi temperaturami topnienia, nawet rzędu 500 K; liczne z nich są krystaliczne. Wprowadzenie reszt alifatycznych obniża temperaturę mięknienia kopolimeru.

Polibezwodniki są odporne na działanie związków agresywnych, jak tlen, a nawet wodne roztwory wodorotlenków.

Poliakrylany. Poliakrylany stanowią obecnie obszerną grupę związków o cennych właściwościach. Można je podzielić z grubsza na dwie grupy:

a) estry małocząsteczkowych alkoholi jednofunkcyjnych o różnych długościach łańcucha (rys. 16.2),

b) estry alkoholi wielowodorotlenowych, oligomerycznych.

Polimetakrylan metylu PMM. Jest to polimer otrzymywany w znacznej skali w formie polimerów blokowych, używanych jako cenne szkło organiczne. Znane są też opracowania polimeryzacji emulsyjnej, perełkowej oraz stereospecyficznej. Otrzymano w ten sposób krystaliczne poliakrylany oraz bezpostaciowe stereobloki, tj. mieszaniny odmian w łańcuchu form izotaktycznych oraz syndiotaktycznych. Izotaktyczny, krystaliczny polimer PMM ma interesujące właściwości. Przewyższa on 2-3-krotnie bezpostaciowe odmiany tego polimeru w wytrzymałości na rozciąganie, ma temperaturę mięknienia około 445 K i w temp. 330 K jest odporny na działanie rozpuszczalników organicznych.

Wadą tzw. szkła organicznego jest żółknięcie na świetle oraz niska odporność termiczna. Ostatnio, obok innych rozwiązań, popularne stają się szkła organiczne z terpolimeru: metakrylanu metylu, butadienu i styrenu, tzw. MBS. Inne liczne kopolimery metakrylanu metylu - jak ze styrenem, α-metylostyrenem, akrylonitrylem - znalazły zastosowanie w produkcji tworzyw konstrukcyjnych. Polimetakrylan butylu i wyższe pochodne oraz ich kopolimery są stosowane jako spoiwa powłok ochronnych oraz klejów.

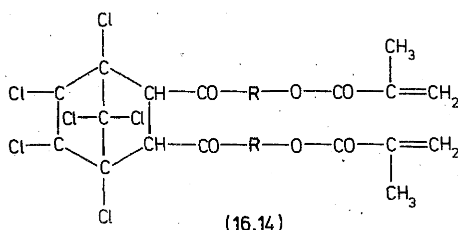
Interesujące perspektywy stwarza druga grupa estrów akrylowych. Do otrzymania tych związków używa się wielofunkcyjnych monomerów lub oligomerów, co umożliwia przeprowadzenie takich związków w stan usieciowany. Przykładem takich rozwiązań mogą być następujące grupy związków:

1) estry glikoli i wyższych alkoholi, prowadzące do powstania wielofunkcyjnych monomerów, jak np. trójakrylan gliceryny:

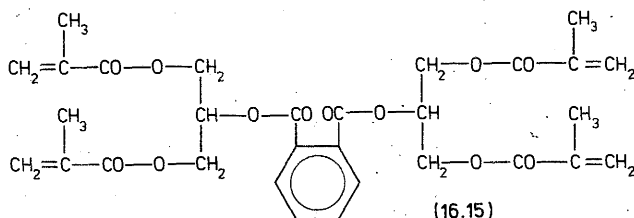


(16.13)

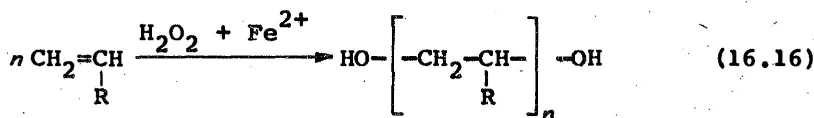
2) mieszane estry kwasów akrylowych z innymi, przy użyciu glikoli, jak np. samogasnący produkt:



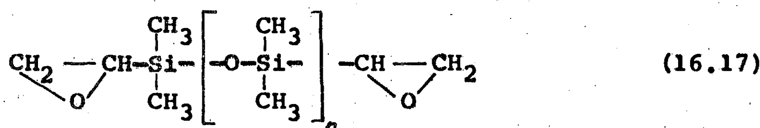
gdzie R = $-(-CH_2CH_2-O-CH_2-)_2$, lub



3) oligomeryczne polialkohole z kwasem metakrylowym:



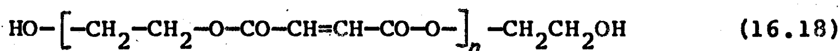
(16.16)



(16.17)

Związki te estryfikuje się następnie odpowiednim kwasem, np. metakrylowym,

4) nienasycone oligomery z końcowymi grupami hydroksylowymi:



$$HO-[-CH_2-CH_2-O-CO-CH=CH-CO-O-]_n-CH_2CH_2OH \qquad (16.18)$$

estry glikoli i kwasu maleinowego, które estryfikuje się kwasem akrylowym.

Takie polimery można polimeryzować selektywnie wobec niektórych ich wiązań, a potem uruchamiać polimeryzację następnych wiązań. Polimery otrzymane w ten sposób mogą być zaliczone do grupy typowych poliestrów, gdyż wiązanie estrowe występuje w nich w łańcuchu głównym.

Tego typu poliakrylany znalazły nadzwyczaj szerokie zastosowanie w charakterze spoiw do tworzyw powłokowych, laminatów zbrojonych, elektroizolacyjnych mas zalewowych i klejów, proszków prasowniczych, plastobetonów i środków apretujących włókna. Analogiczne rozwiązania uzyskuje się przez polimeryzację estrów alkilowych wielofunkcyjnych kwasów.

16.2. POLIESTRY

Poliestry są polimerami, których łańcuchy główne zbudowane są za pomocą wiązania estrowego –CO–O–. Stosuje się też inną nazwę poliestrów, a mianowicie a l k i d y. Wywodzi się ona z dwóch nazw alk-ohol i ac-id (łac. kwas). Ponadto poszczególne grupy alkidów nazywane są od nazw głównych składowych monomerów. Najczęściej spotykane to tzw. gliftale i pentaftale, tj. polimery z gli-ceryny lub penta-erytrytu i kwasu ftal-owego.

Poliestry dzieli się według różnych kryteriów.

A. Według reaktywności łańcuchów dzieli się je na:
   1) termoplastyczne,
   2) reaktywne:
      a) piecowe,
      b) schnące na powietrzu.

B. Według budowy łańcucha dzieli się je na:
   1) liniowe,
   2) rozgałęzione,
   3) usieciowane.

C. Według składu chemicznego monomerów, np. gliptale itp.

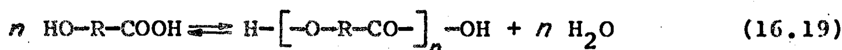
D. Według sposobu otrzymywania dzieli się je na:
   1) niemodyfikowane,
   2) modyfikowane.

Ze względu na dostępność surowców, a także stosunkowo dobre właściwości, metody otrzymywania poliestrów zostały szeroko rozwinięte, tak że obecnie jest to odrębna gałąź chemii polimerów. Stało się to powodem opracowania stosunkowo dużej liczby metod otrzymywania tych polimerów.

Poliestry otrzymuje się w reakcjach odwracalnych:

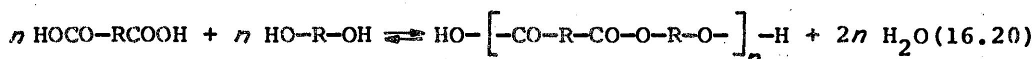
1) przez bezpośrednie działanie małocząsteczkowych monomerów:

a) homopoliestryfikacja wielofunkcyjnych oksykwasów:

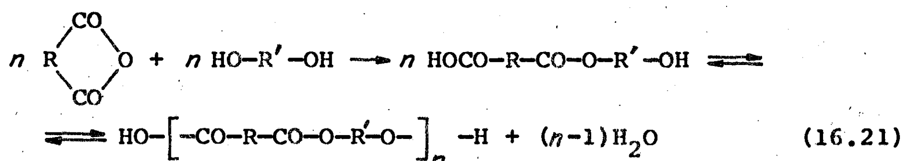


$$n\ \mathrm{HO{-}R{-}COOH} \rightleftharpoons \mathrm{H{-}[{-}O{-}R{-}CO{-}]_n{-}OH} + n\ \mathrm{H_2O} \qquad (16.19)$$

b) heteropoliestryfikacja wielokarboksylowych kwasów [równ. (16.20)] lub bezwodników kwasowych [(równ. (16.21)] z wielofunkcyjnymi alkoholami:

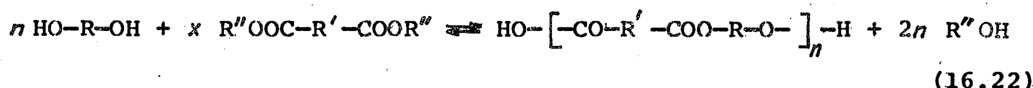


$$n\ \mathrm{HOCO{-}RCOOH} + n\ \mathrm{HO{-}R{-}OH} \rightleftharpoons \mathrm{HO{-}[{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R{-}O{-}]_n{-}H} + 2n\ \mathrm{H_2O} \qquad (16.20)$$



$$n\ \mathrm{R(CO)_2O} + n\ \mathrm{HO{-}R'{-}OH} \longrightarrow n\ \mathrm{HOCO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}OH} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons \mathrm{HO{-}[{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}]_n{-}H} + (n-1)\mathrm{H_2O} \qquad (16.21)$$

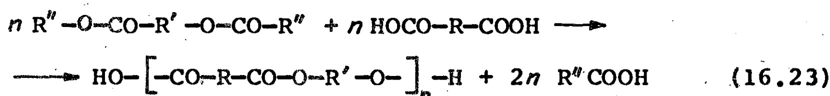
c) reakcja alkoholizy estrów małocząsteczkowych alkoholi jednofunkcyjnych:



$$n\ \mathrm{HO{-}R{-}OH} + x\ \mathrm{R''OOC{-}R'{-}COOR''} \rightleftharpoons \mathrm{HO{-}[{-}CO{-}R'{-}COO{-}R{-}O{-}]_n{-}H} + 2n\ \mathrm{R''OH}$$

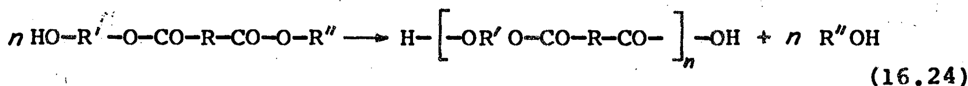
(16.22)

d) reakcja acidolizy małocząsteczkowych estrów kwasów jednofunkcyjnych:



$$n\ \mathrm{R''{-}O{-}CO{-}R'{-}O{-}CO{-}R''} + n\ \mathrm{HOCO{-}R{-}COOH} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \mathrm{HO{-}[{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}]_n{-}H} + 2n\ \mathrm{R''COOH} \qquad (16.23)$$

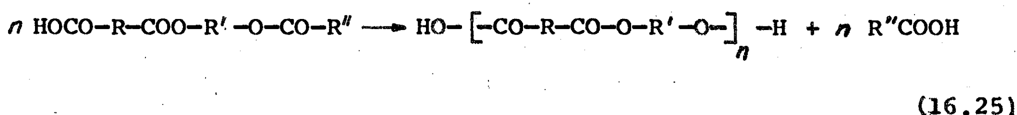
e) reakcja wewnętrznej alkoholizy niepełnych estrów małocząsteczkowych:



$$n\ \mathrm{HO{-}R'{-}O{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R''} \longrightarrow \mathrm{H{-}[{-}OR'O{-}CO{-}R{-}CO{-}]_n{-}OH} + n\ \mathrm{R''OH}$$

(16.24)

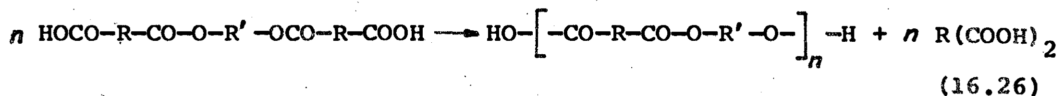
f) reakcja wewnętrznej acidolizy kwaśnych estrów małocząsteczkowych:



$$n\ \mathrm{HOCO{-}R{-}COO{-}R'{-}O{-}CO{-}R''} \longrightarrow \mathrm{HO{-}[{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}]_n{-}H} + n\ \mathrm{R''COOH}$$

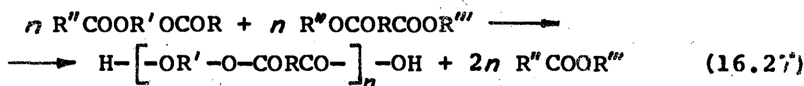
(16.25)

g) reakcja wewnętrznej acidolizy kwaśnych estrów małocząsteczkowych z wielofunkcyjnych kwasów:



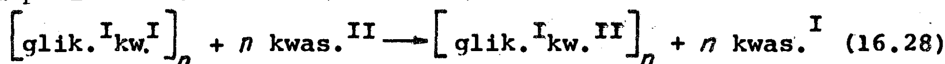
$$n\ \mathrm{HOCO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}OCO{-}R{-}COOH} \longrightarrow \mathrm{HO{-}}\left[\mathrm{{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}}\right]_n\mathrm{{-}H} + n\ \mathrm{R(COOH)_2} \qquad (16.26)$$

h) reakcja esterolizy:



$$n\ \mathrm{R''COOR'OCOR} + n\ \mathrm{R''OCORCOOR'''} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \mathrm{H{-}}\left[\mathrm{{-}OR'{-}O{-}CORCO{-}}\right]_n\mathrm{{-}OH} + 2n\ \mathrm{R''COOR'''} \qquad (16.27)$$

2) podczas wymiany za pomocą monomeru w całym uprzednio wytworzonym poliestrze:

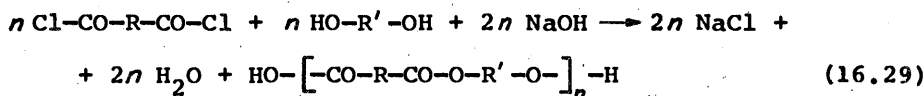


$$\left[\mathrm{glik.}^{I}\mathrm{kw.}^{I}\right]_n + n\ \mathrm{kwas.}^{II} \longrightarrow \left[\mathrm{glik.}^{I}\mathrm{kw.}^{II}\right]_n + n\ \mathrm{kwas.}^{I} \qquad (16.28)$$

3) przez otwieranie cykli laktonowych.

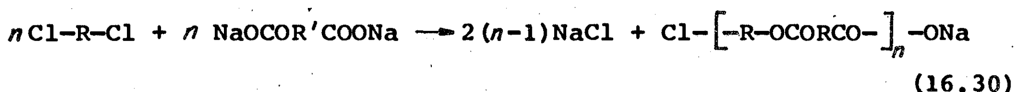
Poliestry otrzymuje się również w reakcjach nieodwracalnych:

a) chlorków kwasowych z wielowartościowymi alkoholami lub alkoholanami metali:



$$n\ \mathrm{Cl{-}CO{-}R{-}CO{-}Cl} + n\ \mathrm{HO{-}R'{-}OH} + 2n\ \mathrm{NaOH} \longrightarrow 2n\ \mathrm{NaCl} +$$
$$+ 2n\ \mathrm{H_2O} + \mathrm{HO{-}}\left[\mathrm{{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}}\right]_n\mathrm{{-}H} \qquad (16.29)$$

b) chlorków alkilowych lub arylowych z solami kwasów wielokarboksylowych:



$$n\,\mathrm{Cl{-}R{-}Cl} + n\ \mathrm{NaOCOR'COONa} \longrightarrow 2(n-1)\mathrm{NaCl} + \mathrm{Cl{-}}\left[\mathrm{{-}R{-}OCORCO{-}}\right]_n\mathrm{{-}ONa} \qquad (16.30)$$

Z przedstawionych ważniejszych sposobów otrzymywania poliestrów wiele znalazło zastosowanie w dużej skali. Poliestry używane są w produkcji włókien sztucznych, cennych laminatów, powłok ochronnych, klejów.

Do najczęściej używanych monomerów zalicza się:

a) z alkoholi - glikole, glicerynę, pentaerytryt, trójmetylolopropan:



$$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}C(CH_2OH)_3} \qquad (16.31)$$

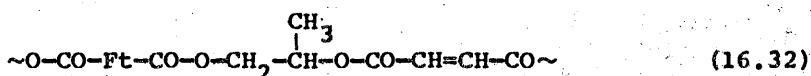
b) z kwasów - sebacynowy, adypinowy, *o*-, *m*- i *p*-ftalowe, piromelitowy, maleinowy, heksachloroendometylenotetrahydroftalowy - i ich bezwodniki lub częściowe estry.

Poliestry liniowe - niemodyfikowane. Z tej grupy ważniejsze są dwa typy poliestrów:

a) politereftalan glikolu, używany powszechnie do produkcji syntetycznego włókna (elana); polimer otrzymuje się przez glikolizę dwumetylowego estru kwasu tereftalowego,

b) nienasycone polimery z kwasem maleinowym.

Jest to poważnie rozbudowana grupa poliestrów, dzięki ciekawym zastosowaniom. Poliestry te otrzymuje się w reakcji mieszaniny bezwodników kwasów maleinowego i ftalowego z wybranym glikolem, np. 1,2-propylowym lub izobutylowym, albo z mieszaniną glikoli. Zasadniczą zaletą takich związków jest występowanie w głównym łańcuchu wiązań podwójnych w resztach maleinowych:



Można je wykorzystać do usieciowania polimeru przez reakcję z innym monomerem. Najczęściej używa się w tym celu styrenu.

Otrzymana usieciowana żywica odznacza się cennymi właściwościami i znalazła zastosowanie w produkcji laminatów zbrojonych włóknem szklanym, klejów i cennych lakierów, np. meblowych. Otrzymuje się też samogasnące polimery. Sikorski i Stępień otrzymali je przy użyciu epichlorohydryny gliceryny oraz kwasów chloroftalowych i maleinowego. Są to produkty ważne dla budownictwa mieszkaniowego, morskiego, lotniczego itp.

Interesujące rezultaty pod względem niepalności uzyskano przy użyciu kwasu endometylenoheksachlorooktahydronaftalenodwukarboksylowego.

Poliestry modyfikowane. Modyfikacja poliestrów prowadzona jest przede wszystkim przez wprowadzenie:

a) kwasów tłuszczowych,

b) epoksydację nienasyconych kwasów,

c) winylowanie.

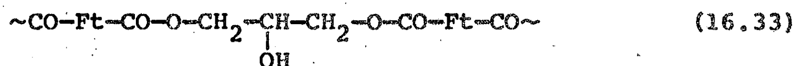
Gliptale modyfikowane kwasami. Najczęściej stosowane są poliestry glicerynowo-ftalowe modyfikowane kwasami tłuszczowymi. Związki te można otrzymać następującymi metodami:

a) przez wspólną polikondensację monomerów z jednofunkcyjnymi kwasami tłuszczowymi,

b) przez poliestryfikację monoglicerydów kwasów tłuszczowych.

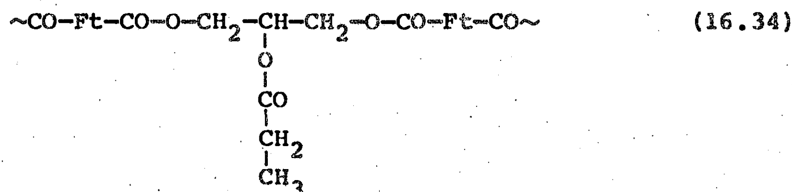
W powyższych grupach metod interesujące jest, że otrzymane polimery różnią się miejscem związania kwasów tłuszczowych.

W pierwszej metodzie bezwodnik kwasu ftalowego, jako bardziej reaktywny, reaguje pierwszy z gliceryną zajmując w niej bardziej reaktywne grupy α-hydroksylowe:



(16.33)

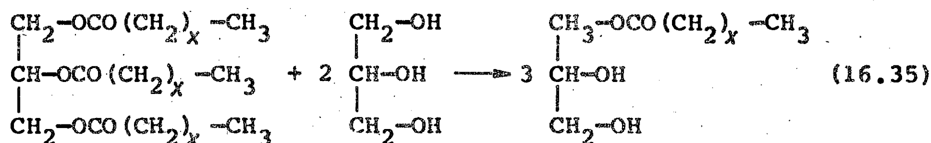
Kwasy tłuszczowe przyłączają się już do grup drugorzędowych:



(16.34)

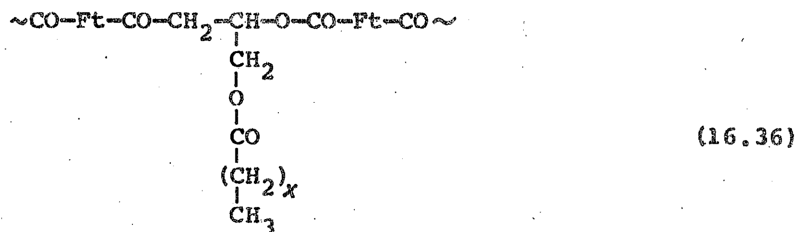
W ten sposób łańcuchy boczne są bardziej narażone na reakcje zmydlania.

W drugiej grupie metod proces prowadzi się dwustopniowo. W pierwszym stadium dokonuje się glicerolizy oleju do monoglicerydu:



(16.35)

a następnie estryfikuje się go bezwodnikiem ftalowym:



(16.36)

Jednakże w tym przypadku do dyspozycji kwasu ftalowego pozostają grupy α- i β-hydroksylowe gliceryny. Tak więc w bocznym łańcuchu znajduje się grupa pierwszorzędowa, co przyczynia się do polepszenia odporności produktu na zmydlanie.

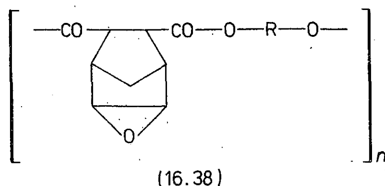
Jeżeli do modyfikacji użyje się kwasów nasyconych lub półschnących, jak np. oleju rycynowego, to produkt jest tworzywem nieutwardzalnym. Stosuje się takie gliptale jako cenne zmiękczącze, podobnie jak poliestry liniowe nasycone. Natomiast w przypadku zastosowania silnie nienasyconych kwasów tłuszczowych, produkt ma zdolność utwardzania się przez kopolimeryzację oksydacyjną, prowadzącą do przestrzennego usieciowania. Produkty te znane są jako cenne spoiwa powłok lakierniczych.

Poliestry modyfikowane nienasyconymi kwasami tłuszczowymi można jeszcze dalej modyfikować, np. przez epoksydację wiązań podwójnych:

$$\sim\!\sim O-CO-CH{=}CH-(CH_2)_x-CH_3 \xrightarrow{O_2} \sim\!\sim O-CO-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_x-CH_3 \qquad (16.37)$$

czy winylowanie - najlepiej styrenowanie. Produkty takie mają lepszą odporność na działanie czynników atmosferycznych od niemodyfikowanych. Używa się też żywic poliestrowych w mieszaninie z innymi żywicami, głównie maleinowymi i fenolowymi.

Poliestry epoksydowe. Przez estryfikację kwasami tłuszczowymi odpowiedniej żywicy epoksydowej otrzymuje się produkty zwane epoksyestrami. Mają one lepsze właściwości od gliptali. Ciekawsze rozwiązanie stanowi epoksydacja poliestrów z kwasów cykloalkenowych, np. bicyklo-[2.2.1]-5-heptano-2,3-dwukarboksylowych:



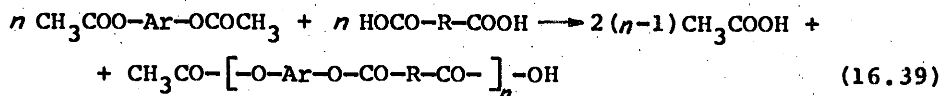
(16.38)

Poliestry poliuretanowe. Analogicznie możliwa jest estryfikacja kwasami tłuszczowymi poliizocyjanianów z wolnymi grupami hydroksylowymi.

Poliarylany. Wykorzystanie grupy hydroksylowej fenolu do procesu poliestryfikacji prowadzi do powstania nowoczesnych polimerów, zwanych poliarylanami. Kondensuje się je z wielokarboksylowymi kwasami. Szczególną odmianą tych poliestrów są produkty reakcji fenoli z kwasem węglowym, stanowiące już dzisiaj oddzielną grupę polimerów, zwanych poliwęglanami. Zostaną one omówione w następnym punkcie.

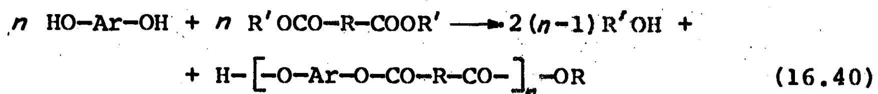
Poliestry aromatyczne otrzymuje się trzema zasadniczymi metodami:

1) acidoliza estrów fenoli z kwasami jednofunkcyjnymi:



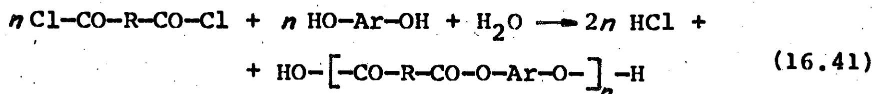
$$n\,CH_3COO{-}Ar{-}OCOCH_3 + n\,HOCO{-}R{-}COOH \longrightarrow 2(n-1)\,CH_3COOH + CH_3CO{-}[{-}O{-}Ar{-}O{-}CO{-}R{-}CO{-}]_n{-}OH \qquad (16.39)$$

2) fenoliza estrów kwasów wielokarboksylowych z jednofunkcyjnymi alkoholami:



$$n\,HO{-}Ar{-}OH + n\,R'OCO{-}R{-}COOR' \longrightarrow 2(n-1)\,R'OH + H{-}[{-}O{-}Ar{-}O{-}CO{-}R{-}CO{-}]_n{-}OR \qquad (16.40)$$

3) reakcja chlorków kwasowych z fenolami lub fenolanami:



$$n\,Cl{-}CO{-}R{-}CO{-}Cl + n\,HO{-}Ar{-}OH + H_2O \longrightarrow 2n\,HCl + HO{-}[{-}CO{-}R{-}CO{-}O{-}Ar{-}O{-}]_n{-}H \qquad (16.41)$$

Tabela 16.1

Wpływ składu chemicznego monomerów na temperaturę mięknienia poliarylanów

Mer	Temperatura mięknienia
$\sim OC{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}O\sim$	>775
$\sim OC{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}O\sim$ (ugrupowanie CO w pozycji meta)	>570
$\sim OC{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}O\sim$ (ugrupowanie O~ w pozycji meta)	~540
$\sim O{-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O\sim$	~620
$\sim OC{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH(CCl_3){-}C_6H_4{-}O\sim$	~520
$\sim OC{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH(C_6H_5){-}C_6H_4{-}O\sim$	~470

Pierwsze dwie metody przeprowadza się w stopie w obecności katalizatorów, jak np. metaliczny magnez, jednak mogą one być stosowane w ograniczonym zakresie temperatury. Trzecia metoda nadaje się do realizacji w roztworze lub na granicy faz, co umożliwia otrzymanie polimerów o dużych masach cząsteczkowych bez względu na temperaturę mięknienia produktu. Ma to istotne znaczenie, bowiem liczne poliarylany topią się w temperaturze powyżej 600-700 K. Dobór monomerów do syntezy ma wpływ zarówno na szybkość procesu, jak i właściwości końcowego produktu. Na przykład szybkość reakcji chlorku tereftalowego w temp. 440 K maleje według następującego szeregu:

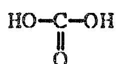
hydrochinon > rezorcyna > 0,0'-dwuoksydwufenyl > dian

Zmiany budowy monomerów wpływają na rozpuszczalność oraz temperaturę mięknienia produktów (tab. 16.1).

Poliarylany rozpuszczalne są jedynie w nielicznych rozpuszczalnikach, jak np. czterochloroetan. Są odporne na długotrwałe wygrzewanie w podwyższonych temperaturach. Charakteryzują się małą zmiennością stratności dielektrycznej w szerokim interwale temperatur, od 210 do 470 K. Są to więc dobre termoodporne dielektryki. Możliwe jest też różnicowanie właściwości poliarylanów przez kopolimeryzację.

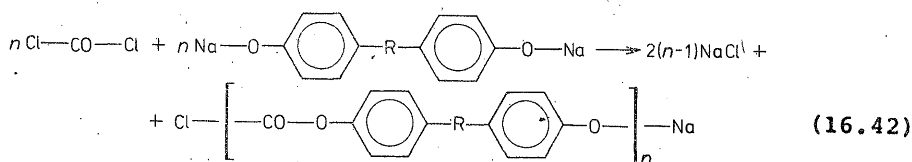
16.3. POLIWĘGLANY

Jest to grupa poliestrów kwasu węglowego:



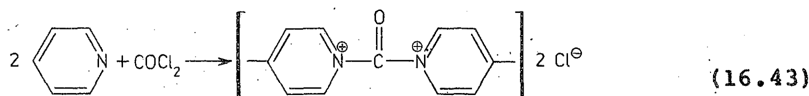
W zależności od drugiej składowej poliestru rozróżnia się poliwęglany alifatyczne, alifatyczno-aromatyczne i aromatyczne. Opracowano setki odmian i typów poliwęglanów, często o bardzo cennych właściwościach. Jednakże dużym hamulcem w stosowaniu ich na wielką skalę jest wysoka cena monomerów aromatycznych. Z tego powodu zastosowanie przemysłowe znalazły przede wszystkim poliwęglany z dianu.

Poliwęglany można otrzymać identycznymi metodami jak inne poliestry, w tym poliarylany. Do najbardziej popularnych metod należy polikondensacja na granicy faz fosgenu z alkoholem lub alkoholanem aromatycznym:

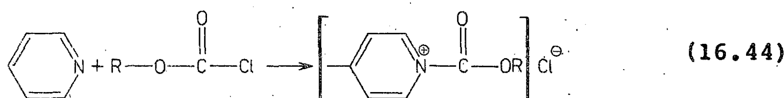


(16.42)

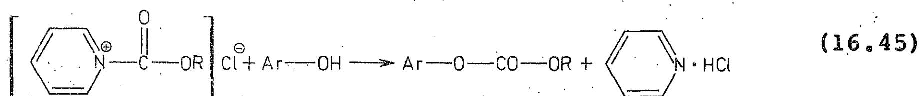
W przypadku prowadzenia procesu w roztworze stosuje się jako akceptory chlorowodoru najczęściej pirydynę. Spełnia ona ponadto rolę katalizatora. Mechanizm jej działania polega na wytworzeniu z fosgenem [równ. (16.43)] lub chloromrówczanem [równ. (16.44)] aktywnego kompleksu przejściowego, który dopiero reaguje z monomerem fenolowym [równ. (16.45)]:



(16.43)

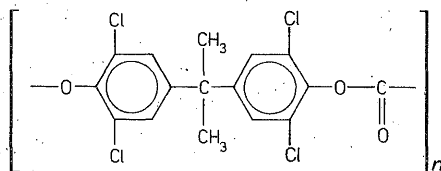


(16.44)



(16.45)

Aromatyczne poliwęglany mają cenne właściwości, jak stosunkowo wysokie temperatury mięknienia, rzędu 440–510 K, bardzo dobrą przenikalność optyczną poniżej optymalnych grubości. Są one odporne na działanie światła, promieniowania jonizującego, czynników atmosferycznych. Są nietoksyczne, dają się sterylizować. Mają bardzo dobre właściwości dielektryczne, mechaniczne. Jest to wykaz naprawdę imponującego zestawu zalet. Z tego powodu poliwęglany znalazły już zastosowanie do licznych celów, np. do produkcji włókien, taśm magnetofonowych, podkładów pod błony światłoczułe, zwłaszcza dla celów reprodukcyjnych, syntetycznego papieru do kreśleń technicznych. Stosuje się je także w formie wyrobów odlewanych pod ciśnieniem, wytłaczanych, jako detale dla elektrotechniki i przemysłu samochodowego. Produkowane są również poliwęglanowe tworzywa powłokowe. Poliwęglany mające monomery z atomami fluorowca są ponadto samogasnące.



(16.46)

Opisano także otrzymywanie kopolimerów, zwłaszcza blokowych, z poliestrami i polieterami.

Podstawowe poliwęglany są rozpuszczalne w takich rozpuszczalnikach, jak chlorowane węglowodory, cykloheksanon, dwumetyloformamid, dioksan. Są one odporne na działanie kwasów, a nieodporne na działanie zasad.

Liczne z opracowanych poliwęglanów odznaczają się jeszcze ciekawszymi właściwościami, ale do czasu opracowania bardziej opłacalnych metod syntezy monomerów, ich stosowanie jest jeszcze nieopłacalne. Jest to więc duża grupa polimerów przyszłościowych.

17. POLIMERY ZAWIERAJĄCE AZOT

Atom azotu może występować w polimerach:

1) w łańcuchu bocznym,
2) w łańcuchu głównym,
3) w układach cyklicznych w łańcuchu.

Obecność atomów azotu w polimerze wprowadza szereg cennych właściwości: dobrą na ogół odporność na ogień, podwyższoną temperaturę topnienia, dobrą odporność chemiczną i doskonałe właściwości mechaniczne.

Zostało opracowanych tysiące typów polimerów azotowych. Liczne z nich, jak np. aminoplasty, poliamidy, znalazły powszechne zastosowanie. Szereg nowych tego rodzaju polimerów, odznaczających się doskonałymi wręcz właściwościami, znajduje się w stadium rozpowszechniania. Dziedzina ta rozwija się nadal bardzo burzliwie.

Podział związków wielkocząsteczkowych zawierających azot nie jest łatwy. Związki te występują zarówno w klasie polimerów nieorganicznych, jak i typowych organicznych. W klasie polimerów organicznych, posługując się budową polimeru jako kryterium podziału, można wyróżnić następujące grupy:

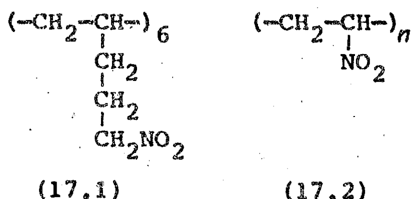
1) poliwęglowodory zawierające azot,
2) poliimidy i poliamidy, polihydrazony,
3) żywice mocznikowe, melaminowe,
4) różne.

17.1. POLIWĘGLOWODORY Z ATOMEM AZOTU W ŁAŃCUCHU BOCZNYM

Atomy azotu mogą być w różny sposób związane w łańcuchu węglowodorowym.

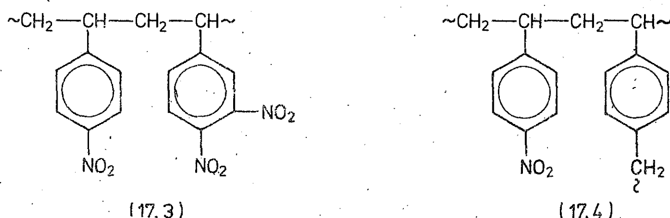
W węglowodorach alifatycznych najprostsze pochodne azotowe to związki z liniowymi łańcuchami.

Pochodne nitrowe. Z grupy tej znane są polinitroolefiny, otrzymywane z monomerów nitrowych. 5-Nitropenten-1 można polimeryzować do oligomerów, rzędu heksamerów [wzór (17.1)]. Opisano również otrzymanie polinitroetylenu [wzór (17.2)]:



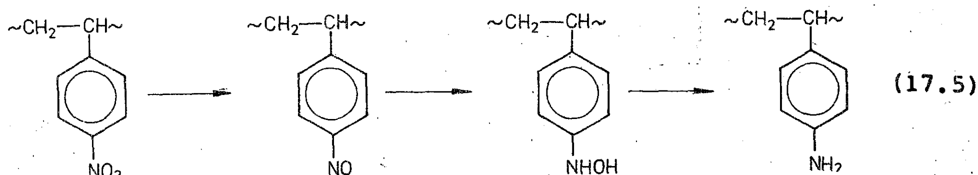
(17.1) (17.2)

Polinitrostyren otrzymuje się pośrednio przez modyfikację polistyrenu. Jest to w zasadzie półprodukt do otrzymywania wielkocząsteczkowych barwników azowych oraz wymieniaczy jonowych i elektronowych. W tym celu nitruje się polistyren według zasad znanych z chemii związków małocząsteczkowych. Specyfiką tej reakcji w stosunku do polimerów jest konieczność używania kwaśnych katalizatorów. Proces dla liniowych polistyrenów przebiega jedynie do jedno- lub dwunitropochodnych [wzór (17.3)]. Natomiast usieciowane polistyreny reagują wyłącznie do jednoonitropochodnej [wzór (17.4)]:



(17.3) (17.4)

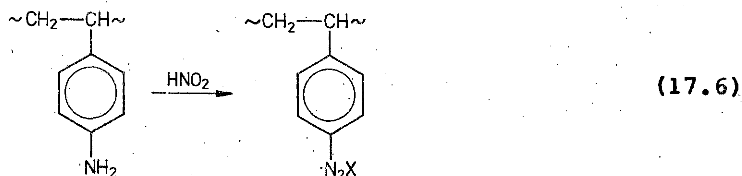
Redukcję polinitrostyrenu, np. cyną w obecności kwasu solnego, prowadzi się przede wszystkim poprzez następujące stadia do poliaminopolistyrenu:



(17.5)

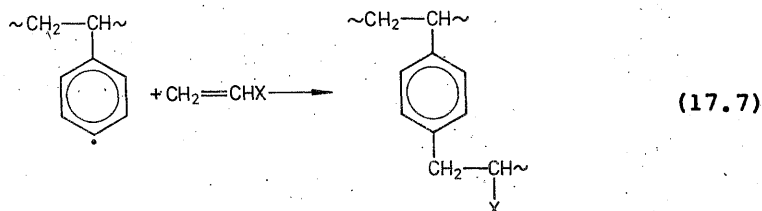
co jest specyficzne dla przebiegu takich reakcji na polimerach. Natomiast nie powstają inne związki przejściowe, znane z chemii związków małocząsteczkowych, a zwłaszcza azoksy-, azo- i hydrazopochodne.

Poliaminostyren może być wykorzystany w tej formie lub po dalszej modyfikacji, np. przez kwatermizację, jako wymieniacz jonowy. Może też być poddany dwuazowaniu:



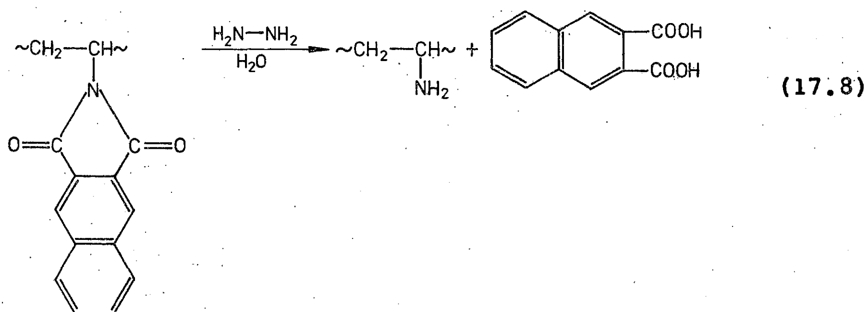
(17.6)

po czym otrzymany związek można sprzęgać z typowymi składowymi barwników dwuazowych. Możliwy jest też rozkład grup dwuazowych w obecności innego monomeru, co powoduje zaszczepianie bocznych odgałęzień w ściśle określonych miejscach pierścienia:



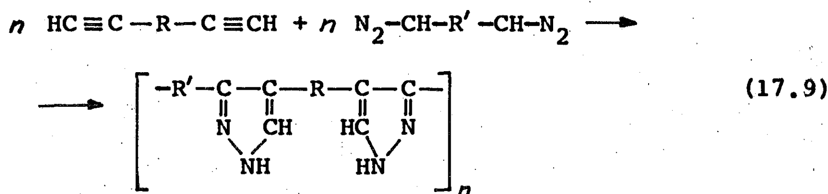
(17.7)

Pochodne aminowe. W alifatycznych polimerach grupy aminowe w łańcuchach bocznych mogą występować podobnie jak w poliaminostyrenie [wzór (17.5)]. Znane poliwinyloaminy są otrzymywane nie bezpośrednio z aminopochodnych winylowych, lecz poprzez modyfikację odpowiednich pochodnych. Przykładem tego może być sposób obrany przez Kaczalskiego, tj. przez rozkład poliwinylonaftalimidu:



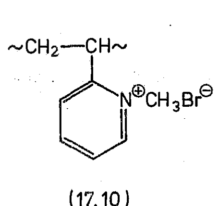
(17.8)

Otrzymano również poliaminy z polialkoholu winylowego. Liczne poliwinyloaminy są rozpuszczalne w wodzie. Ich chlorowodorki są proszkami. Otrzymano również aminowany kauczuk przez aminolizę chlorowanego kauczuku. Interesujące są polimery zawierające atomy azotu w pierścieniach wbudowanych w łańcuch polimeru. Przykładem takich nowych polimerów mogą być np. polipirazole, otrzymywane z dwuacetylenów w reakcji ze związkami dwu-dwuazowymi:

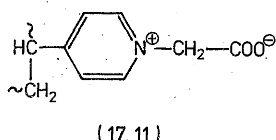


$$n\ HC\equiv C-R-C\equiv CH + n\ N_2-CH-R'-CH-N_2 \longrightarrow \qquad (17.9)$$

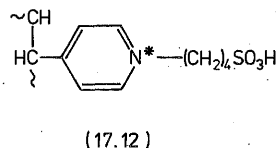
Poliwinylopirydyny. Należą one do grupy bardziej popularnych polimerów; znanych jest kilka odmian tego polimeru, w zależności od położenia grupy winylowej i obecności innych podstawników. Produkt otrzymuje się przez bezpośrednią polimeryzację odpowiedniej winylopirydyny. Poli-4-winylopirydyna jest polimerem o wyższej odporności termicznej niż jej inne izomery, np. poli-2-winylopirydyna. Polimery poliwinylopirydynowe odznaczają się cennymi właściwościami i są stosowane w różnych dziedzinach. Najważniejsze zastosowanie to jako wymieniacze jonowe. Znane są cenne anionowe membrany jonitacyjne, otrzymane z bromku poli-2-winylo-N-metylopirydynowego [wzór (17.10)]. Otrzymano też amfolity na bazie poli-4-winylopirydyny [wzory (17.11) i (17.12)]:



(17.10)

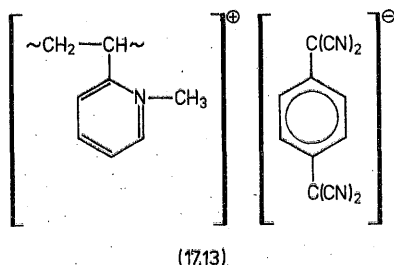


(17.11)



(17.12)

Opracowano też grupę pochodnych pirydyny, charakteryzującą się stosunkowo dobrym przewodnictwem elektrycznym. Skomplikowane sole poli-2-winylo-N-metylopirydyny ze specjalnymi czterocyjanowymi pochodnymi chinonodwumetanu:



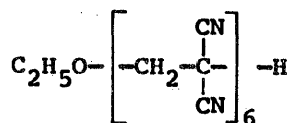
(17.13)

mają w określonych warunkach przewodnictwo elektryczne rzędu $1,7\cdot 10^{-2}$ S/m, dzięki czemu znalazły one zastosowanie w produkcji specjalnych obwodów drukowanych. Niektóre produkty poliwinylopirydyny znalazły zastosowanie jako emulgatory, użyte do emulsyjnej polimeryzacji styrenu.

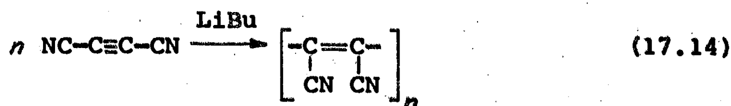
Szeroko znane są również kopolimery pirydyn. 2-Metylo-5-winylopirydyna tworzy z butadienem kauczuki o specjalnych właściwościach. Znane są też liczne inne podobne pochodne winylowe. Poli-N-winylokarbazol charakteryzuje się wyjątkowo dobrą odpornością na działanie wody i olejów mineralnych. Liczne zastosowania znalazł poliwinylopirolidon. Jest to polimer o masie cząsteczkowej rzędu 10^4-10^5, łatwo rozpuszczalny w wodzie i w innych rozpuszczalnikach. Używany jest jako cenny detergent. Znany jest też z właściwości związywania z roztworów np. taniny, barwników azowych, przy czym solubilizacja barwnika rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru. Jest on używany do odbarwiania włókien celulozowych.

Pochodne cyjanowe polimerów. Ugrupowanie cyjanowe wprowadza charakterystyczny układ silnie polarnych nienasyconych podstawników, przez co występuje w polimerze tendencja do znacznych sił międzycząsteczkowych oraz do cyklizacji lub innych przekształceń, np. hydrolizy do grupy karboksylowej.

Z grupy tej większe znaczenie mają następujące polimery. Obok policyjanodwuwinylu bardzo interesujący jest policyjanek winilidenu. Produkt ten powstaje z monomeru winylowego, który może być inicjowany nawet wodą lub alkoholami, w wyniku czego powstają oligomery, np:

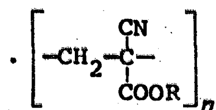


Opracowano też otrzymanie jego kopolimerów np. z octanem winylu, z którego produkuje się cenne włókno typu darlon. Wybitnie interesujące właściwości ma polimer otrzymany z dwucyjanoacetylenu:



Związek ten rozpuszcza się w acetonie. Topi się dopiero w temperaturze czerwonego żaru.

Z kolei pochodne poli-α-cyjanoakrylanowe:

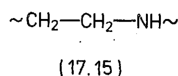


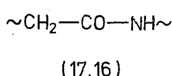
służą do otrzymania cennych klejów, mających uniwersalną adhezję do różnych powierzchni, np. estry β-etoksyetylowe.

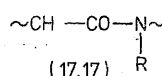
Poliakrylonitryl. Poliakrylonitryl jest polimerem otrzymywanym przez bezpośrednią polimeryzację monomeru, emulsyjną lub perełkową. Monomer jest rozpuszczalny w wodzie, tak że reakcja rozpoczyna się w roztworze, potem zaś następuje wytrącanie się polimeru, który w wodzie jest już nierozpuszczalny. Poliakrylonitryl ma wiele wiązań wodorowych, stąd jest trudno rozpuszczalny. Jego homologiem jest polimetaakrylonitryl. Poliakrylonitryl (PAN) rozpuszcza się tylko w specjalnych rozpuszczalnikach, jak np. dwumetyloformamid. Z tego roztworu często bywa formowany do cennego włókna o podobnych właściwościach, a w niektórych kierunkach przewyższających właściwości wełny. Przez zmydlenie PAN można otrzymać poliakryloamid lub kwas poliakrylowy. Możliwe jest wystąpienie wewnętrznej cyklizacji tych związków. I tak PAN cyklizuje się do polimeru o sprzężonych łańcuchach, charakteryzujących się odpornością na temperatury rzędu 2000 K. Opracowanych jest kilkanaście kopolimerów PAN o znaczeniu przemysłowym, np. z butadienem, znany jako kauczuk nitrylowy odporny na smary.

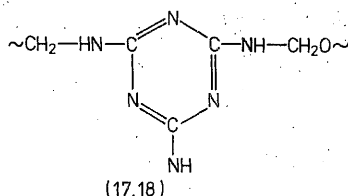
17.2. POLIMERY Z ATOMAMI AZOTU W ŁAŃCUCHU GŁÓWNYM

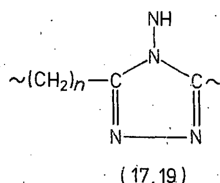
W grupie tej występują liczne rodziny polimerów: poliimin [wzór (17.15)], poliamidów [wzór (17.16)], poliimidów [wzór (17.17)], politriazyn [wzór (17.18)], poliaminotriazoli [wzór (17.19)]:



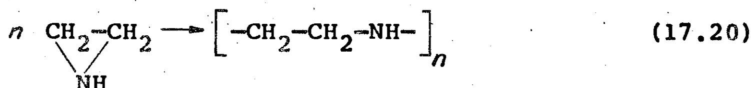






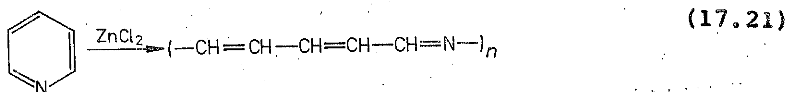


Poliiminy. Z różnych metod otrzymywania poliimin, np. z dwubromków alkilowych z amoniakiem, można tutaj wymienić ciekawsze, takie jak polimeryzacja cyklicznych imin:



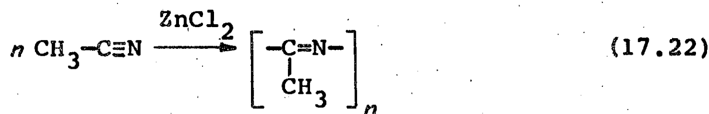
(17.20)

lub oryginalna reakcja otwarcia pierścienia pirydynowego:



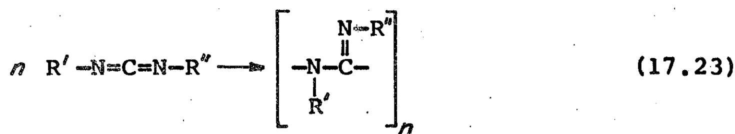
(17.21)

prowadząca do powstania nienasyconej poliaminy o sprzężonych wiązaniach podwójnych. Wobec tego samego katalizatora przebiega polimeryzacja nitryli poprzez ich potrójne wiązania, prowadząca do powstania nienasyconych polimerów azotowych:



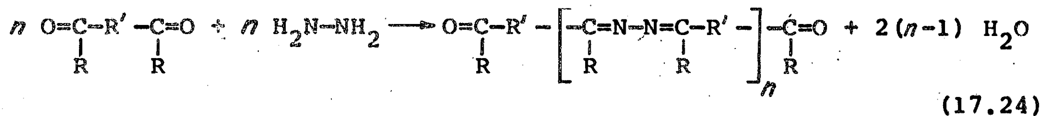
(17.22)

Do jeszcze bardziej skomplikowanych układów prowadzi jonowa polimeryzacja karbodwuimidów:



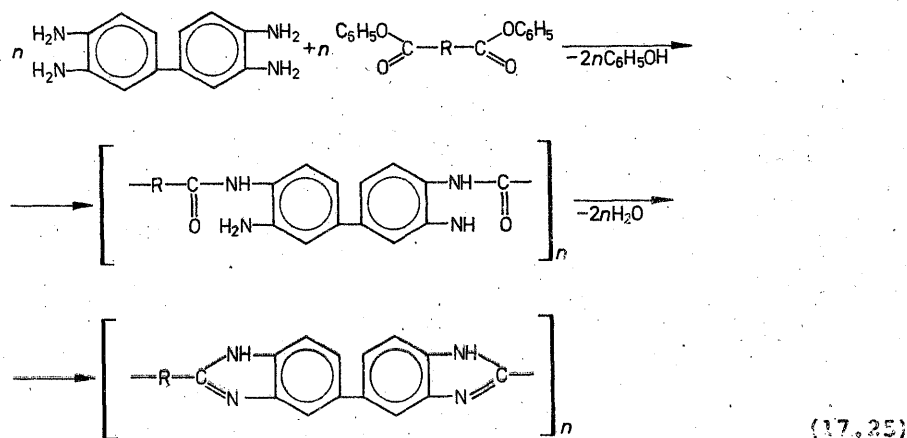
(17.23)

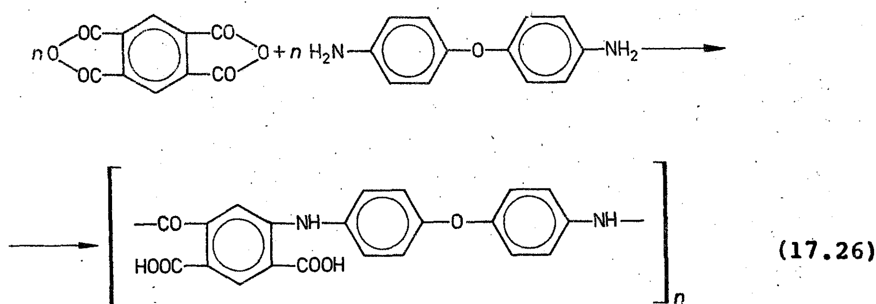
Do grupy tej należą też polimery poliazowe, otrzymywane w reakcji:



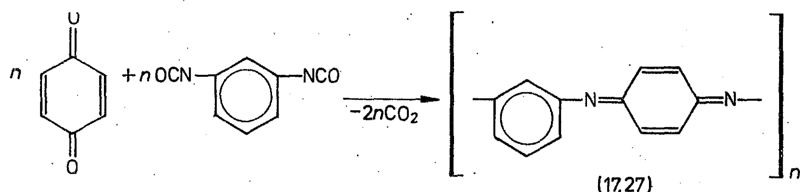
(17.24)

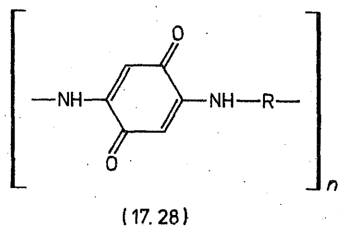
a także cała grupa polibenzimidazoli, otrzymywanych w dwustopniowych procesach:

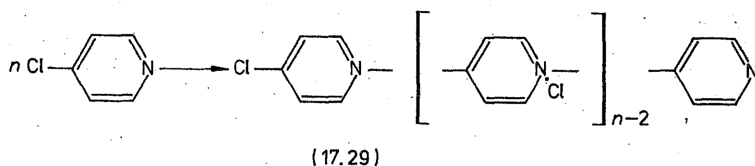




Podobne produkty otrzymuje się z chinonu [wzory (17.27) i (17.28)], a także w polimeryzacji anionowej [wzór (17.29)]:


(17.27)

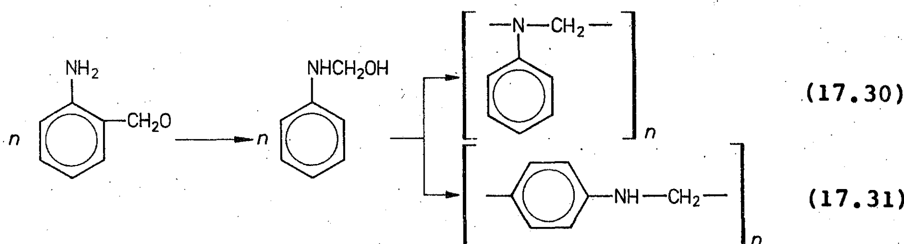

(17.28)


(17.29)

Polimery te charakteryzują się głównie wysoką odpornością na podwyższoną temperaturę oraz czynniki chemiczne.

17.3. ŻYWICE ANILINOWE I ANALOGI

Aminy aromatyczne mogą być wbudowane w łańcuch polimerów albo w postaci głównego uczestnika, albo też bocznego podstawnika. Jednym z bardziej klasycznych rozwiązań jest proces polimeryzacji aniliny z aldehydem mrówkowym. W zależności od środowiska, w jakim przeprowadza się reakcję, pierścienie fenylowe mogą znaleźć się w postaci bocznych odgałęzień [wzór (17.30)], albo mogą być wbudowane do głównego łańcucha wzór [(17.31)]:



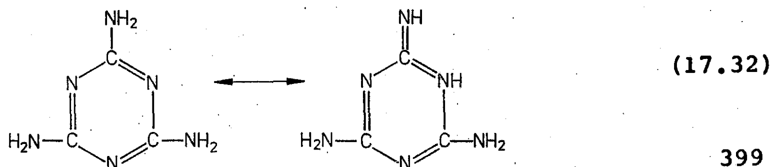
Znane są też produkty modyfikacji tych żywic, np. kwasami tłuszczowymi, które wytwarzają z aminą sól. Żywice anilinowe odznaczają się przede wszystkim dobrymi właściwościami elektroizolacyjnymi, jednakże ostatnio zostały zdystansowane przez inne żywice. Można też wspomnieć w tym miejscu o żywicach kumaronowo-indenowych.

Aromatyczne wieloaminy, np. *m*-fenylenodwuamina, z formaldehydem reagują do produktów usieciowanych przestrzennie.

17.4. ŻYWICE MELAMINOWE I ANALOGI

Melamina jest w środowisku o pH $\gg$ 8 trójaminotrójazyną. Pierścień trójazynowy w połączeniu z wiązaniami aminowometylenowymi nadaje tym żywicom odporność na działanie wody, światła, rozcieńczonych kwasów.

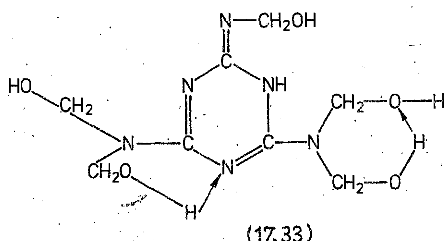
W środowiskach innych niż pH $\gg$ 8, melamina występuje w izomerycznej fazie iminowo-aminowej:



W formie aminowej melamina jest sześciofunkcyjna, natomiast w imino-aminowej - pięciofunkcyjna. Wynika z tego, że nie wszystkie atomy wodoru melaminy w tym zakresie są sobie równocenne. Przesądza to nie tylko o kolejności podstawiania poszczególnych grup aminowych, ale i o aktywności powstałych grup hydroksymetylenowych.

Według Ehlersa rozróżnia się trzy typy grup hydroksymetylenowych metylenomelaminy:

a) nie związane wiązaniami



(17.33)

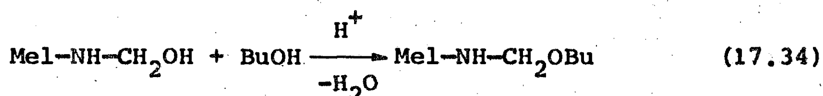
b) związane mostkami wodorowymi z pierścieniem,

c) związane mostkami wodorowymi z inną grupą metylolową.

W praktyce stosowane są pochodne melaminy o różnych stopniach podstawienia: do wyprasek konstrukcyjnych - trójpodstawione, a do klejów i lakierów - maksymalnie podstawione. Produkty przyłączania (tak powstałe) mogą reagować dalej, już w typowym procesie polikondensacji. Powstają wówczas coraz bardziej lepkie żywice, przechodzące w stan hydrofobowy, co objawia się rozwarstwieniem wodnych roztworów żywicy. Po osiągnięciu usieciowania przestrzennego żywica przechodzi w stan nierozpuszczalnego żelu. Proces usieciowania winien być przeprowadzony po zakończeniu formowania żywicy. Do celów, w których wymagana jest wysoka elastyczność usieciowanej żywicy oraz jej mieszalność z innymi polimerami, stosuje się eteryfikowane żywice melaminowo-formaldehydowe.

Do tego celu używa się alkoholi: metylowego, etylowego, butylowego, oktylowego, allilowego. Modyfikację alkoholem butylowym prowadzi się trzema metodami:

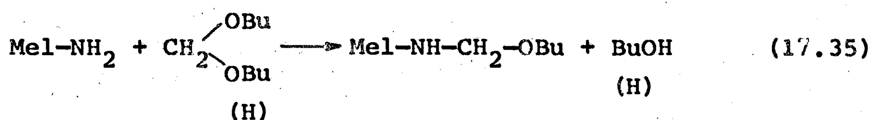
a) przez eteryfikację wydzielonych krystalicznych metylolomelamin:



$$\text{Mel-NH-CH}_2\text{OH} + \text{BuOH} \xrightarrow[-H_2O]{H^+} \text{Mel-NH-CH}_2\text{OBu} \qquad (17.34)$$

b) przez eteryfikację roztworu żywicy,

c) przez jednoczesną polikondensację z formaldehydem i butanolem. Szczególnym przypadkiem takiego rozwiązania jest reakcja melaminy z acetalem lub półacetalem:

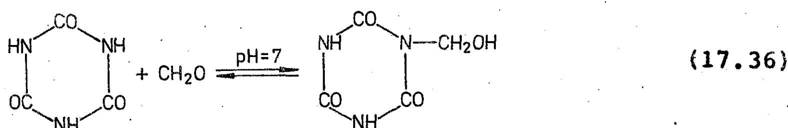


$$Mel{-}NH_2 + CH_2(OBu)_2 \;(H) \longrightarrow Mel{-}NH{-}CH_2{-}OBu + BuOH \;(H) \qquad (17.35)$$

Polikondensacja przebiega najlepiej w środowisku alkalicznym, a eteryfikacja - kwaśnym. Sikorski opracował metody polikondensacji żywic aminowych i następnej lub jednoczesnej ich eteryfikacji w obecności jonitów jako katalizatorów.

Najciekawsze rezultaty osiągnięto stosując mieszaninę kationitu z anionitem. Zrealizowano też te technologie metodą ciągłą. Eteryfikację oktanolem prowadzi się drogą okrężną poprzez eter metylowy żywicy melaminowej. Produkty mają największą elastyczność. Jednak do wielu celów stosuje się dodatkową, fizyczną plastyfikację, np. przez dodatek żywic alkidowych modyfikowanych olejem rycynowym.

W podobny sposób reagują z aldehydem mrówkowym inne monomery aminowe, jak dwucyjanodwuamid, mocznik, tiomocznik, guanidyna, kwas cyjanurowy:



(17.36)

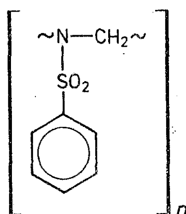
a także wymienione już poliakryloamidy, poliamidy.

Opracowano też grupę żywic sulfamidowoaldehydowych, poczynając od najprostszego sulfamidu:



$$n\ NH_2{-}SO_2{-}NH_2 + n\ CH_2O \longrightarrow \sim NH{-}SO_2{-}NH{-}CH_2{-}O\sim \qquad (17.37)$$

a na benzenosulfamidynie kończąc:



(17.38)

Żywice aminowe, zwane popularnie aminoplastami (w zasadzie nazwa odpowiednia tylko dla pewnej grupy zastosowań), znalazły szerokie zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne, laminaty, tworzywa powłokowe i klejowe, a także cenne apretury przeciwmnące i wymieniacze jonowe. Należą one do grupy wielkotonażowych produktów.

17.5. POLIAMIDY

Poliamidy mają charakterystyczne dla siebie ugrupowania –CO–NH–, występujące również w białkach, jako tzw. wiązania peptydowe.

Wiązanie amidowe może występować w łańcuchu bocznym i głównym. To ostatnie rozwiązanie jest charakterystyczne dla typowych poliamidów.

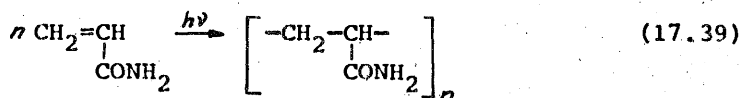
Do polimerów zawierających wiązanie amidowe w łańcuchu bocznym należy przede wszystkim p o l i a k r y l o a m i d. Produkt ten, o bardzo ciekawych właściwościach, może być otrzymany:

a) bezpośrednio z monomeru,

b) przez modyfikację kwasu poliakrylowego,

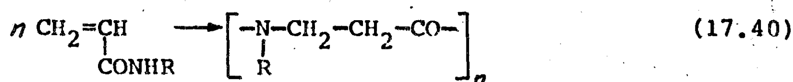
c) przez częściową hydrolizę poliakrylonitrylu.

Polimeryzacja akryloamidu może przebiec dwojako. W warunkach typowej polimeryzacji prowadzi do poliakryloamidu:



(17.39)

jednakże w warunkach polimeryzacji migracyjnej powstaje poliamid z układem poliamidowym w łańcuchu głównym:



(17.40)

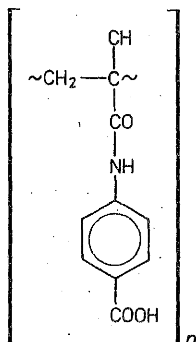
Poliakryloamid może występować w postaci produktów modyfikacji, jak:

1) produktów wewnętrznej cyklizacji z sąsiednimi grupami karboksylowymi,

2) produktów reakcji formaldehydu do związków metylolowych,

3) eteryfikacji związków metylolowych,

4) innych pochodnych, jak między innymi poli-N-karboksyfenolometakryloamid:



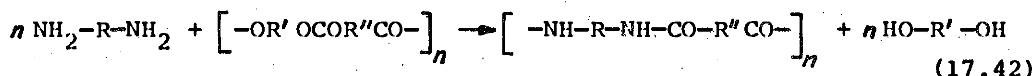
(17.41)

charakteryzujący się wysoką temperaturą zeszklenia, rzędu 470 K.

Poliamidy z układem w łańcuchu głównym. Znanych jest wiele odmian i typów poliamidów. Znanych jest także dziesiątki metod otrzymywania tych polimerów, z których przedstawiono tylko najważniejsze.

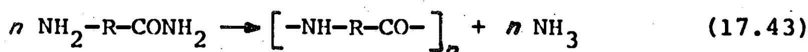
1. Reakcje wieloamin z wielokwasami, ich chlorkami kwasowymi, bezwodnikami lub estrami. W szczególnych przypadkach reakcje te mogą przebiegać do eliminacji grupy karboksylowej z wytworzeniem ugrupowań poliaminowych lub imidazolowych.

2. Dwuaminy ogrzewane z poliestrami stosunkowo łatwo zastępują w poliestrze alkohol, tworząc poliamidy:



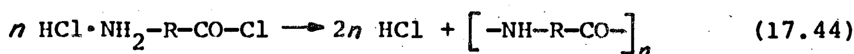
$$n\,NH_2{-}R{-}NH_2 + [-OR'OCOR''CO-]_n \rightarrow [-NH{-}R{-}NH{-}CO{-}R''CO-]_n + n\,HO{-}R'{-}OH \qquad (17.42)$$

3. Z amidów aminokwasów:



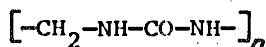
$$n\,NH_2{-}R{-}CONH_2 \rightarrow [-NH{-}R{-}CO-]_n + n\,NH_3 \qquad (17.43)$$

4. W reakcji homopolikondensacji aminokwasów lub chlorowodorków chlorków aminokwasów:



$$n\,HCl\cdot NH_2{-}R{-}CO{-}Cl \rightarrow 2n\,HCl + [-NH{-}R{-}CO-]_n \qquad (17.44)$$

5. Polimetylenomocznik też jest poliamidem:



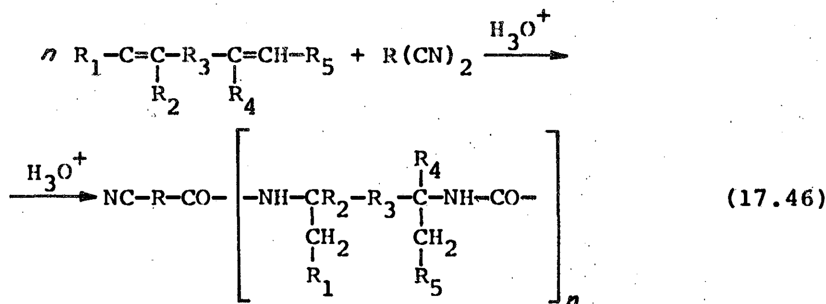
$$[-CH_2{-}NH{-}CO{-}NH-]_n$$

6. Wielonitryle z formaldehydem:



$$n\,N{\equiv}C{-}R{-}C{\equiv}N + n\,CH_2O + n\,H_2O \rightarrow [-CH_2{-}NHCO{-}RCONH-]_n \qquad (17.45)$$

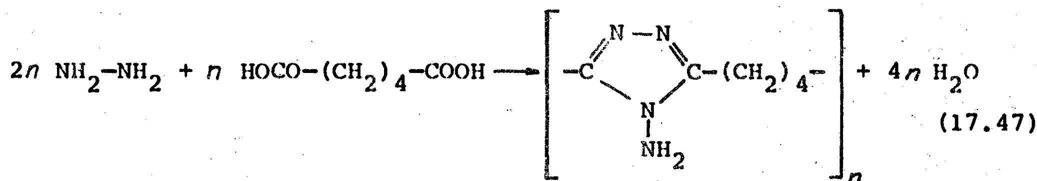
7. Podobnie reagują trzecio- i drugorzędowe diole z dwunitrylami, a także z dienami:



$$n\,R_1{-}C(R_2){=}C{-}R_3{-}C(R_4){=}CH{-}R_5 + R(CN)_2 \xrightarrow{H_3O^+} NC{-}R{-}CO{-}\left[-NH{-}CR_2(CH_2R_1){-}R_3{-}C(R_4)(CH_2R_5){-}NH{-}CO-\right]_n \qquad (17.46)$$

Procesy te przebiegają w temp. 293-315 K, tak że możliwe jest w nich uniknięcie destrukcji poliamidu. Są to metody perspektywiczne.

8. W reakcji kwasów z hydrazyną powstają analogi poliamidów – poliaminotriazole:



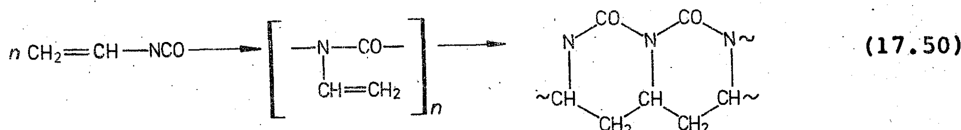
9. Rozkład azydków kwasów dwukarboksylowych:



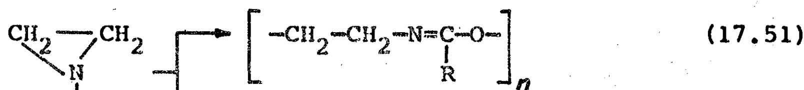
10. Polimeryzacja izocyjanianów (tzw. nylon-1):



11. Polimeryzacja cykliczna winyloizocyjanianów prowadzi do interesujących produktów o podwojonych heterocyklicznych łańcuchach:

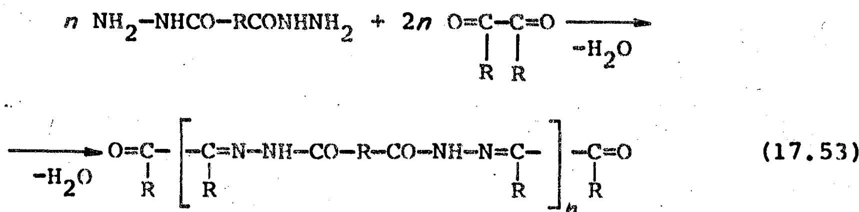


12. Reakcje pochodnych etylenoiminy:

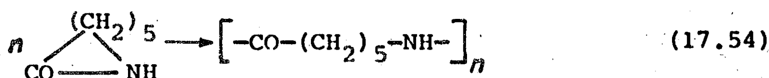




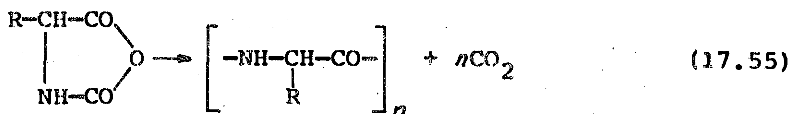
13. Z dwualdehydów (tereftalowego) i dwuhydrazydów powstają polihydrazony:



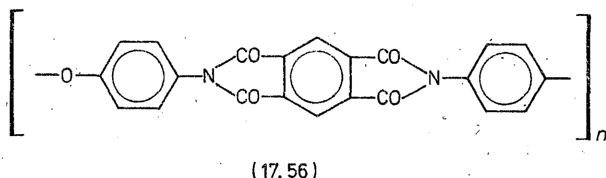
14. Polimeryzacje cyklicznych monomerów z otwarciem pierścienia, np. kaprolaktamu:



15. Derkaboksylacje cyklicznych bezwodników Leutscha:



16. Polimeryzacja N-winylolaktamów, imidów przebiega w łatwy sposób do polimerów o wysokiej odporności na temperaturę. Interesujące są także poliamidy z cyklicznego kwasu trójmelitowego o temperaturze topnienia 623 K. Poliamid typu:



(17.56)

nie zmienił się po rocznym działaniu temperatury 540 K.

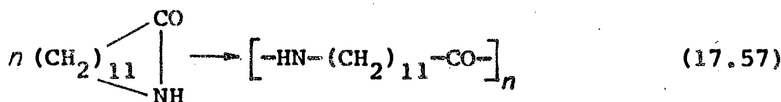
Polimeryzacja kaprolaktamu. Proces ten może być przeprowadzony kilkoma metodami:

a) hydrolitycznej polimeryzacji,

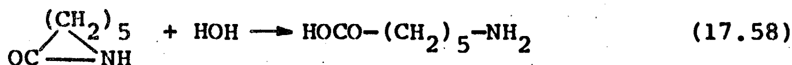
b) polimeryzacji jonowej,

c) polimeryzacji rodnikowej.

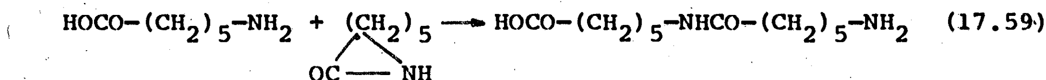
W podobny sposób mogą być spolimeryzowane również inne laktamy, np. kwasu ω-aminolaurynowego:



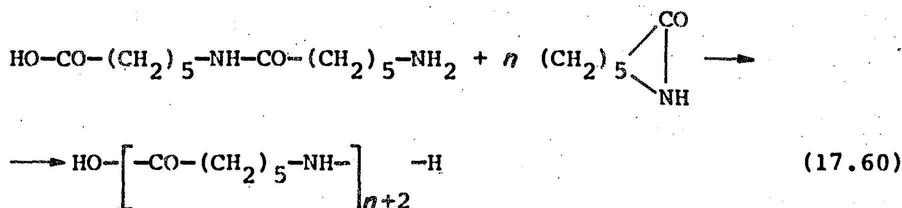
Hydrolityczna polimeryzacja kaprolaktamu. Proces ten polega na otwarciu pierścienia laktamowego za pomocą czynników hydrolitycznych, takich jak woda, alkohole, kwasy. Powstały w wyniku reakcji z wodą kwas ω-aminokapronowy:



reaguje z kolei z cząsteczką kaprolaktamu, najprawdopodobniej za pośrednictwem grupy aminowej, wytwarzając dimery:



które reagując z dalszymi cząsteczkami monomeru tworzą polimer:

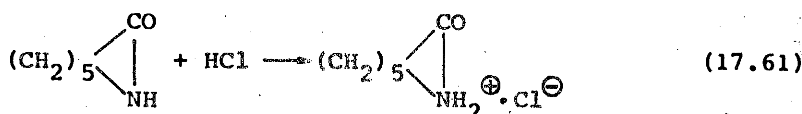


$$HO-CO-(CH_2)_5-NH-CO-(CH_2)_5-NH_2 + n\ (CH_2)_5\langle^{CO}_{NH} \longrightarrow HO-[-CO-(CH_2)_5-NH-]_{n+2}-H \quad (17.60)$$

Powstały poliamid poliaminokapronowy nazywany jest również Poliamid 6. Według tej nomenklatury cyfra pierwsza przy nazwie wskazuje liczbę atomów węgla w jednym monomerze, a druga - w drugim. W homopolikondensacji używa się jednej cyfry.

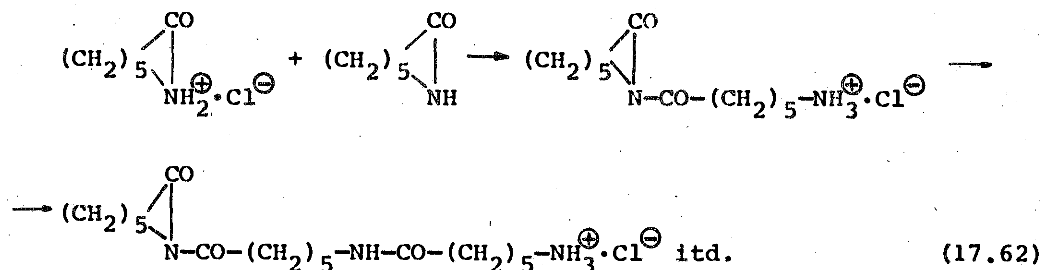
Powstały poliamid wykazuje tendencje do depolimeryzacji z wydzieleniem cyklicznego monomeru. Ten niekorzystny proces zależy od temperatury, tak że w temp. 370 K powstaje w polimerze 1,5% monomeru, natomiast w temp. 430 K - już 7%. W wielu wyrobach obecność lotnego i rozpuszczalnego monomeru, a także niskich frakcji, powoduje obniżenie różnych właściwości technicznych. Na przykład w produkcji włókien konieczne jest specjalne oczyszczanie polimeru od niskich frakcji przez wymywanie półfabrykatu gorącą wodą.

Polimeryzacja jonowa. Pod działaniem kwasów w środowisku bezwodnym następuje wytworzenie jonu kaprolaktamu z kationem amoniowym, jako punktem aktywnym:



$$(CH_2)_5\langle^{CO}_{NH} + HCl \longrightarrow (CH_2)_5\langle^{CO}_{NH_2^{\oplus}}\cdot Cl^{\ominus} \quad (17.61)$$

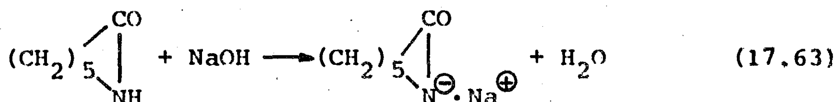
Zapoczątkowuje to wzrost łańcucha:



$$(CH_2)_5\langle^{CO}_{NH_2^{\oplus}}\cdot Cl^{\ominus} + (CH_2)_5\langle^{CO}_{NH} \longrightarrow (CH_2)_5\langle^{CO}_{N-CO-(CH_2)_5-NH_3^{\oplus}\cdot Cl^{\ominus}} \longrightarrow$$

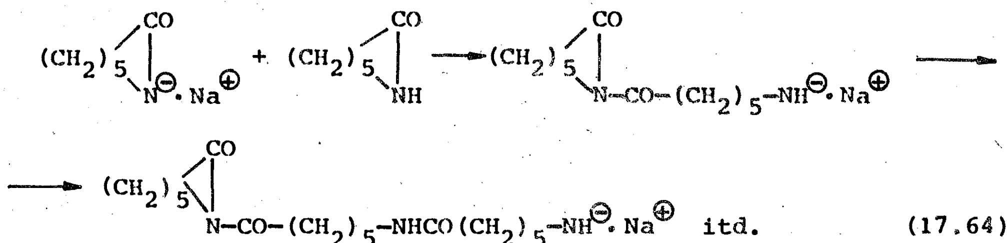
$$\longrightarrow (CH_2)_5\langle^{CO}_{N-CO-(CH_2)_5-NH-CO-(CH_2)_5-NH_3^{\oplus}\cdot Cl^{\ominus}} \text{ itd.} \quad (17.62)$$

Bardziej interesująca jest anionowa polimeryzacja kaprolaktamu. Katalizuje się ją metalami alkalicznymi, alkoholanami lub wodorotlenkami. W reakcji zainicjowania wykorzystuje się pewną kwasowość kaprolaktamu, wyrażoną słabą tendencją do ruchliwości protonu imidowego laktamu:



(17.63)

Zapoczątkowuje to wzrost łańcucha:



(17.64)

Stwierdzono, że mały dodatek acyloaminy aktywuje cały układ powodując znaczne przyspieszenie procesu. Jako aktywatory używane są też bezwodniki, chlorki kwasowe itp.

Poliamid 66. Poliamid 66 otrzymuje się z kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy. Wobec dużej lotności aminy zachodzi konieczność przedsięwzięcia specjalnych środków technicznych w celu zapewnienia ścisłej równomolowości monomerów. Rozstrzygnięto to przez uprzednie wytworzenie soli aminy z kwasem. Produkt po oczyszczeniu poddany jest następnie polimeryzacji. Polimer jest ściśle liniowy i ma wysokie masy cząsteczkowe. Poliamid 66, tzw. nylon, nie wykazuje tendencji do odszczepiania monomerów.

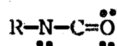
Poliamidy stosowane są do licznych, ważnych gospodarczo celów. Są to włókna, tworzywa konstrukcyjne, kleje i lakiery. Ostatnio coraz popularniejsze stają się grubowarstwowe powłoki poliamidowe, nanoszone drogą natrysku płomieniowego lub fluidalnego. Odznaczają się one wybitnie dobrymi właściwościami, co wiąże się zarówno z siłą wiązania amidowego, jak i możliwością występowania licznych wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami poliamidu.

17.6. POLIURETANY

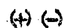
Poliuretany są związkami wielkocząsteczkowymi mającymi w łańcuchu głównym ugrupowanie -NH-CO-O-. Związki te powstają w reakcji monomerów z grupami izocyjanowymi (-NCO) i z innymi, mającymi czynne atomy wodoru.

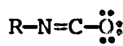
Specyfika tej grupy polimerów wiąże się przede wszystkim z właściwościami grupy izocyjanowej. Grupa izocyjanowa występuje w następujących formach rezonansowych, co rzutuje na jej reaktywność i kierunki przekształceń:











Możliwe są więc dwa główne typy reakcji grupy izocyjanowej:

a) z otwarciem wiązania podwójnego i polimeryzacją,

b) z addycją protonu do atomu azotu i przyłączenia się reszty do atomu tlenu.

Przykłady pierwszej grupy procesów przedstawiono w poprzednim rozdziale. Reakcje charakterystyczne drugiej grupy zostaną omówione modelowo.

1. Reakcje z aminami prowadzą do powstania polimoczników:

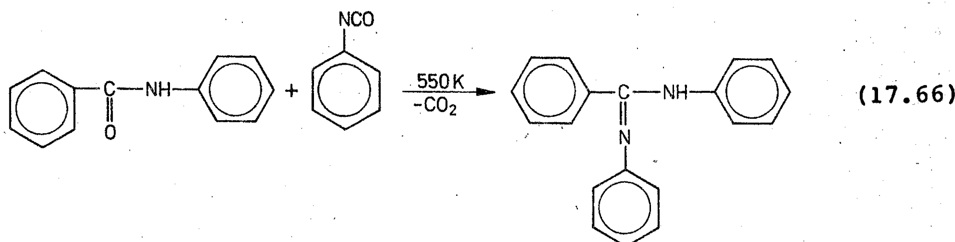


Szybkość reagowania maleje w następujących szeregach:

aminy I-rz. > aminy II-rz.

aminy alifatyczne > aminy aromatyczne

2. Amidy mogą wytwarzać acylomoczniki lub reagować zupełnie anomalnie, np.:



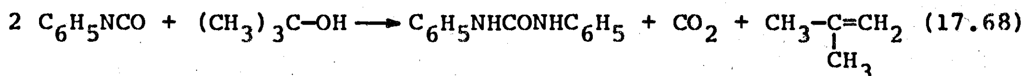
3. W reakcji z mocznikiem powstają dwuuretany:



Powstają też inne produkty, jak NH_3, $NH_2CONHCONH_2$, $(HNCO)_3$.

4. Związki z grupą –OH.

4.1. Alkohole reagują z grupą izocyjanianową z szybkością malejącą w następującej proporcji: I-rz.: II-rz.: III-rz. = 1:3:200 razy wolniej. W określonych sytuacjach przyczyny steryczne mogą w ogóle uniemożliwić reakcję. Często z trzeciorzędowymi alkoholami następuje rozpad do olefin:



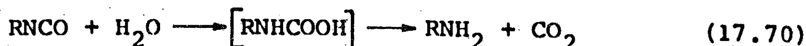
4.2. Fenole reagują wolniej, tak że konieczne jest katalizowanie reakcji, np. NR_3, $AlCl_3$:



$$RNCO + ArOH \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}COOAr \qquad (17.69)$$

Duży wpływ mają również podstawniki w pierścieniu.

4.3. Woda prowadzi do powstania nietrwałego półproduktu, który rozpada się do aminy i produktu dekarboksylacji:



$$RNCO + H_2O \longrightarrow [RNHCOOH] \longrightarrow RNH_2 + CO_2 \qquad (17.70)$$

Pozostała amina reaguje następnie z izocyjanianem jak w równ. (17.65). W ostatecznym więc rachunku woda może być pośrednim środkiem sieciującym poliizocyjaniany.

4.4. Kwasy karboksylowe wchodzą łatwo w reakcję, jednak jej przebieg zależy od typu kwasu. Kwasy alifatyczne reagują z dekarboksylacją:



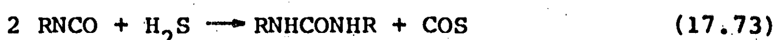
$$RNCO + R'COOH \longrightarrow [R\text{-}NHCO\text{-}COOR'] \longrightarrow RNHCOR' + CO_2 \qquad (17.71)$$

Kwasy aromatyczne mogą reagować inaczej, np. do bezwodników kwasowych.

5. Ze związkami zawierającymi grupy -SH reakcje przebiegają następująco:



$$RNCO + R'SH \longrightarrow RNH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}SR' \qquad (17.72)$$



$$2\ RNCO + H_2S \longrightarrow RNHCONHR + COS \qquad (17.73)$$

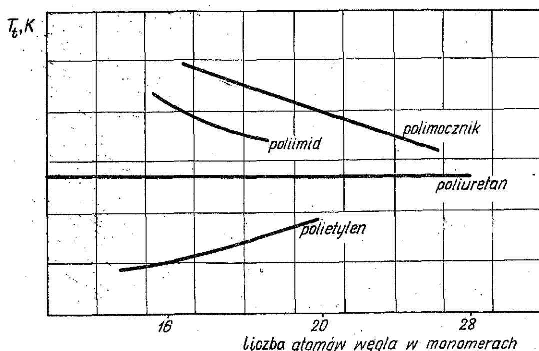
Z przedstawionych ważniejszych typów reakcji można sobie wyrobić zdanie co do reakcji izocyjanianów z poszczególnymi typami monomerów.

Najbardziej popularne są składowe hydroksylowe; stosuje się polialkohole i polietery.

Dobór typu współmonomeru jest ważny dla uzyskania określonych właściwości. Przedstawia się to następująco:

układy	nadają polimerowi
eterowe	giętkość
aromatyczne	sztywność
estrowe	średnie siły międzycząsteczkowe
polimoczniki	dobre właściwości

Ważne też jest, aby liczba atomów węgla w monomerze była należycie dobrana, gdyż od częstotliwości powtarzania się w łańcuchu grup polarnych znacznie zależą właściwości produktu (rys. 17.1).



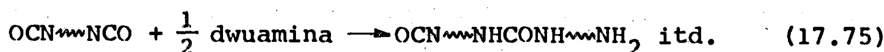
Rys. 17.1. Zależność temperatury topnienia polimerów od liczby atomów węgla w monomerze

Poliuretany otrzymywane są do różnych celów. Elastomery poliuretanowe otrzymuje się w reakcji z hydroksylowymi oligomerami. W pierwszym stadium otrzymuje się prepolimer z poliolu i dwuizocyjanianu:



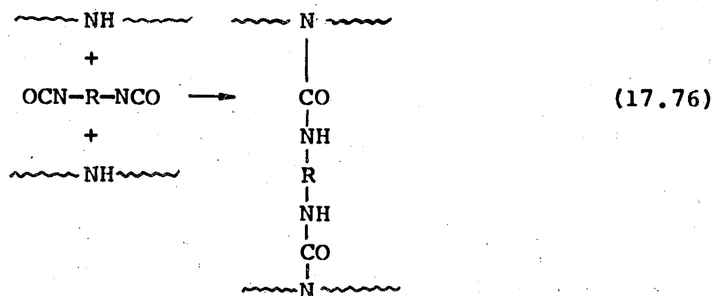
$$\mathrm{OCN{-}R{-}NCO} + \mathrm{HO{\sim\sim}OH} \longrightarrow \mathrm{OCN{-}R{-}NHCOO{\sim\sim}OH} \quad \text{itd.} \qquad (17.74)$$

W drugim stadium następuje reakcja z tzw. wydłużaczem łańcucha:



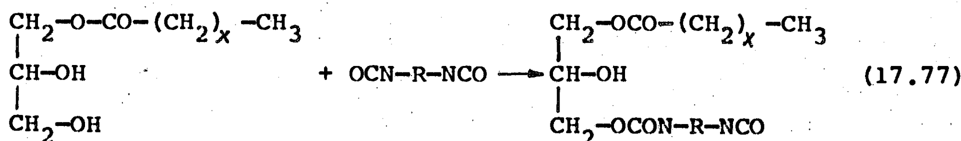
$$\mathrm{OCN{\sim\sim}NCO} + \frac{1}{2}\,\text{dwuamina} \longrightarrow \mathrm{OCN{\sim\sim}NHCONH{\sim\sim}NH_2} \quad \text{itd.} \qquad (17.75)$$

W trzecim etapie doprowadza się często polimer do usieciowania:



$$\begin{array}{ccc} \sim\sim \mathrm{NH} \sim\sim & & \sim\sim \mathrm{N} \sim\sim \\ + & & | \\ \mathrm{OCN{-}R{-}NCO} & \longrightarrow & \mathrm{CO} \\ + & & | \\ \sim\sim \mathrm{NH} \sim\sim & & \mathrm{NH} \\ & & | \\ & & \mathrm{R} \\ & & | \\ & & \mathrm{NH} \\ & & | \\ & & \mathrm{CO} \\ & & | \\ & & \sim\sim \mathrm{N} \sim\sim \end{array} \qquad (17.76)$$

Używa się też innych pochodnych hydroksylowych, np. monoglicerydów schnących kwasów tłuszczowych:



$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2{-}O{-}CO{-}(CH_2)_x{-}CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH{-}OH} \\ | \\ \mathrm{CH_2{-}OH} \end{array} + \mathrm{OCN{-}R{-}NCO} \longrightarrow \begin{array}{l} \mathrm{CH_2{-}OCO{-}(CH_2)_x{-}CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH{-}OH} \\ | \\ \mathrm{CH_2{-}OCON{-}R{-}NCO} \end{array} \qquad (17.77)$$

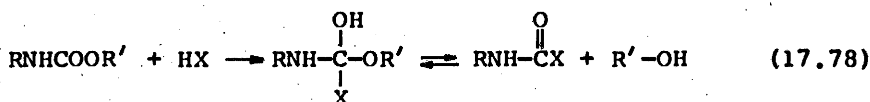
Takie produkty mogą usieciowywać się, tj. wysychać drogą autooksydacji. Cenne właściwości poliuretanów zależą zarówno od dużej trwałości wiązania (tab. 17.1), jak i wielu specyficznych cech.

T a b e l a 17.1

Energia kohezji różnych wiązań

Wiązanie		Energia kohezji, J/mol
Węglowodorowe	$-CH_2-$	2,51
Eterowe	$-O-$	4,18
Estrowe	$-CO-O-$	12,14
Aromatyczne	$-C_6H_4-$	16,33
Amidowe	$-CO-NH-$	35,58
Uretanowe	$-O-CO-NH-$	36,41

Termiczna stabilność poliuretanów zależy od struktury związku. Najłatwiej rozkładają się poliuretany powstałe z alkoholi trzeciorzędowych, bo już w temp. około 320 K. W wyniku działania podwyższonej temperatury poliuretany ulegają rozkładowi, dysocjacji, wydzieleniu olefin, dwutlenku węgla. Również czynniki agresywne, jak kwasy, mogą doprowadzić do rozszczepienia wiązań uretanowych:



$$RNHCOOR' + HX \longrightarrow RNH-\underset{X}{\overset{OH}{C}}-OR' \rightleftharpoons RNH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}X + R'-OH \qquad (17.78)$$

Poliuretany znalazły szerokie zasotosowanie do otrzymywania cennych tworzyw konstrukcyjnych, gąbek, laminatów, klejów, lakierów i elastomerów.

18. POLIMERY NIEORGANICZNE

Pod pojęciem tym rozumie się grupę polimerów, składających się albo wyłącznie z pierwiastków innych niż węgiel, albo też zawierających w swym składzie, obok typowych reszt organicznych, również reszty nieorganiczne. Dzieląc w ten sposób polimery można uzyskać trzy grupy typów:

a) organiczne,

b) organiczno-nieorganiczne,

c) nieorganiczne.

Przykładów pierwszej grupy podano wiele w poprzednich rozdziałach. Z drugiej grupy można przypomnieć wymieniane już pochodne silikonowe żywic epoksydowych. Natomiast przykładem trzeciej grupy mogą być tzw. ferrany, które są polimerem tlenku żelazowego.

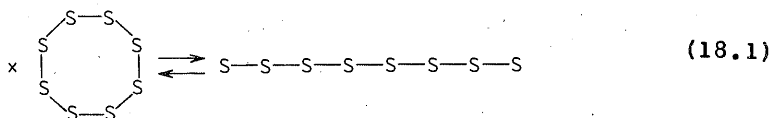
Można przyjąć za ogólną zasadę, że wszystkie polimery zawierające reszty nieorganiczne, a zwłaszcza metaliczne, charakteryzują się odpornością termiczną oraz odpornością na działanie licznych czynników agresywnych. Wynika to zarówno ze względów termodynamicznych, jak i kinetycznych. Wiązania licznych atomów, jak krzem, bor itp., z takimi atomami, jak tlen, węgiel itp., są znacznie silniejsze niż w przypadku atomów węgla. Ponadto cięższe atomy, np. krzemu, mogą wykorzystywać w wiązaniach łańcucha swoje dalsze orbitale, co umożliwia przebieg reakcji niskoenergetycznych. Dużą też rolę odgrywa w tym większa funkcyjność koordynacyjna takich pierwiastków, jak np. krzemu (6), niż węgla (4). Duże znaczenie mają czynniki przestrzennego ekranowania, a także fakt dużego spolaryzowania segmentów. Wprowadzenie np. do organicznego polimeru reszt krzemoorganicznych zwiększa polarność polimeru w większym stopniu niż wprowadzenie atomów chloru.

Chemia polimerów nieorganicznych rozwija się ostatnio bardzo intensywnie. Jest to spowodowane poszukiwaniem nowych, wciąż doskonalszych materiałów, np. do techniki rakietowej, pojazdów kosmicznych oraz licznych celów przemysłowych. Ogólną cechą tej grupy polimerów

jest skłonność do cyklizacji oraz nieduże masy cząsteczkowe, stawiające większość tych związków w grupie oligomerów. Jednakże ostatnio coraz liczniejsze pierwiastki mają opracowane polimery w postaci liniowej i wielkocząsteczkowej. Do grupy tej zalicza się przede wszystkim polimery krzemowe.

18.1. POLIMERY SIARKI

Jest to duża grupa różnych typów polimerów. Już sama rodzima siarka może występować w postaci cyklicznego, 8-członowego oligomeru, a nawet liniowego polimeru:



(18.1)

Również szereg nieorganicznych pochodnych siarki ma budowę polimeryczną. Należą tutaj np. sulfany:



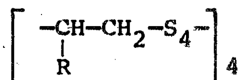
ich sole, siarczki i wielosiarczki organiczne, tiosulfany:



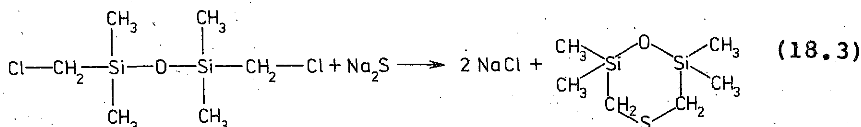
(18.2)

lub fluorowcosulfany SBr_2, cyjanosulfany $S(CN)_2$, kwasy mono- i dwusulfonowe HO_3SS_xH.

Do ważnych grup zalicza się tzw. tiokole: typowe

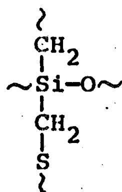


lub specjalne, np. silikonowe

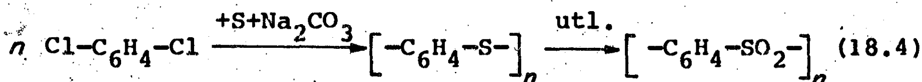


(18.3)

a nawet produkty 100% usieciowania silikonu atomami siarki, odznaczające się chemiczną i termiczną stabilnością, przezroczystością i twardością:

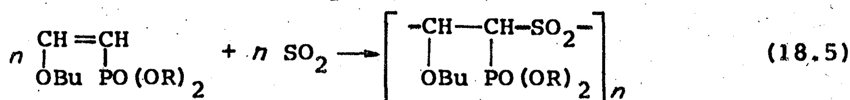


Interesującymi właściwościami odznaczają się polisiarczki fenylowe przetwarzane w temp. ok. 470 K i odporne na temperaturę rzędu 670 K. Można je utlenić do sulfonów:



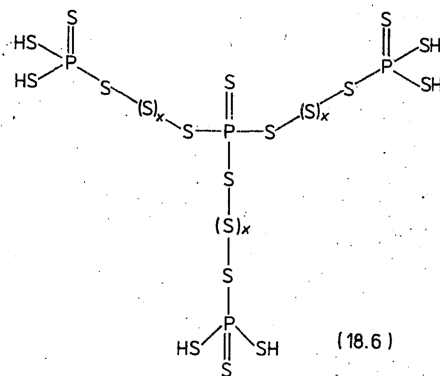
$$n\ Cl-C_6H_4-Cl \xrightarrow{+S+Na_2CO_3} \left[-C_6H_4-S-\right]_n \xrightarrow{utl.} \left[-C_6H_4-SO_2-\right]_n \quad (18.4)$$

Dużą grupę polisulfonów otrzymuje się też przez kopolimeryzację dwutlenku siarki z monomerami nienasyconymi, np.:



$$n\ \underset{OBu}{CH}=\underset{PO(OR)_2}{CH} + n\ SO_2 \longrightarrow \left[-\underset{OBu}{CH}-\underset{PO(OR)_2}{CH}-SO_2-\right]_n \quad (18.5)$$

Znane są też polimery sulfonów z atomami innych pierwiastków, jak np. fosforu



czy fluoru

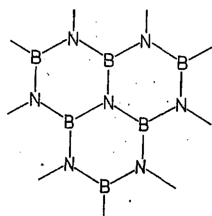


$$\left[-CF_2-CF_2-S-S-\right]_n \quad (18.7)$$

18.2. POLIMERY ZAWIERAJĄCE BOR

Polimery te stanowią nowy dział chemii polimerów, charakteryzujący się szybkim rozwojem. Atom boru tworzy bardzo silne wiązanie z atomami tlenu, azotu, fluoru i dlatego polimery te odznaczają się wysoką odpornością termiczną. Z ważniejszych można wymienić polime-

ry o układach cyklicznych, a ostatnio również i o budowie liniowej. Już krystaliczny bor ma budowę wielkocząsteczkową. Heksagonalny azotek boru ma strukturę warstwową:



(18.8)

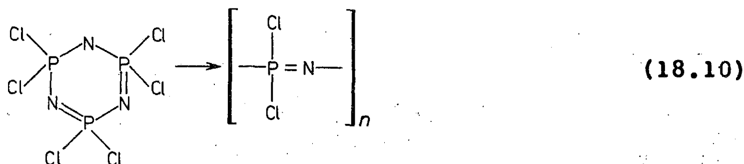
jest podobny do grafitu i często jest nazywany białym grafitem.

Z innych polimerów boru, obok wymienionych już borazyn, można przedstawić produkty polimeryzacji związków boru np. z monoetanoloaminą i glikolem:

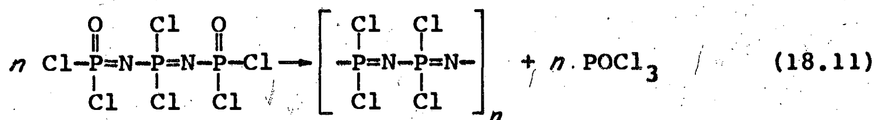


18.3. POLIMERY ZAWIERAJĄCE FOSFOR

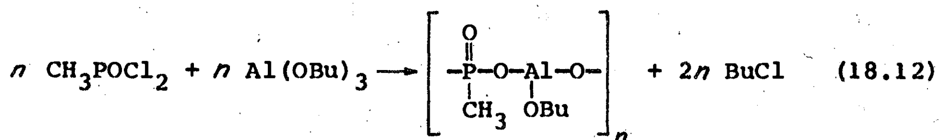
Obecność w polimerze atomów fosforu również wprowadza odporność na podwyższoną temperaturę oraz niepalność. Ostatnio dziedzina ta przeżywa burzliwy rozwój. Opracowano polimery rodzimego fosforu (np. fosfor czerwony do produkcji zapałek). Interesujące są nieorganiczne cykliczne lub liniowe polimery z azotem i chlorem:



Polimeryzacja takich cykli jest przeprowadzana jonowo, przy użyciu np. naftalenosodu. Otrzymano też podobny związek przez ostrożną hydrolizę liniowych monomerów:

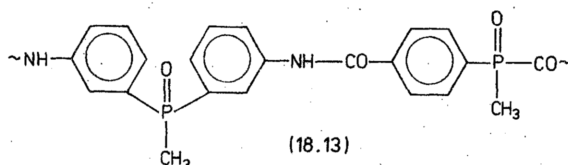


Opracowano szereg polimerów fosforu z innymi atomami, np. allukonami:



$$n\ CH_3POCl_2 + n\ Al(OBu)_3 \longrightarrow \left[-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{CH_3}{\underset{|}{P}}}-O-\underset{OBu}{\underset{|}{Al}}-O- \right]_n + 2n\ BuCl \quad (18.12)$$

Otrzymano też inne klasy polimerów, zawierających atomy fosforu, jak poliamidy, np.:



(18.13)

poliuretany, poliepoksydy, polikoordynacyjne itd.

Interesujące zastosowanie znalazły potasowe sole polifosforanowe w przemyśle wędliniarskim, gdzie dodatki takie polepszają przetwórcze właściwości nadzienia mięsnego. Inne odmiany takich soli są stosowane jako cenne proszki szlifierskie, a także polimery antykorozyjne i niepalne.

18.4. POLIMERY ZAWIERAJĄCE KRZEM

Są to polimery najbardziej rozpowszechnione spośród polimerów nieorganicznych. Odznaczają się one dobrą odpornością termiczną, antyadhezyjnością, np. wobec wody, odpornością chemiczną. Stosuje się je jako cenne kauczuki, zachowujące swą elastyczność w szerokim zakresie temperatury, od 200 do 450 K. Znane są też powłoki silikonowe.

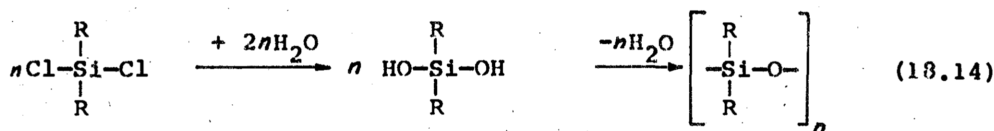
Do najbardziej popularnych żywic krzemowych zalicza się pochodne krzemoorganiczne, a zwłaszcza metylo-, fenylo- i winylosilany. Otrzymuje się je przez:

a) wykorzystanie ruchliwości jednego z podstawników monomeru silikonowego, jak fluorowiec, grupa alkoksylowa, atom wodoru,

b) jonową polimeryzację monomerów cyklicznych,

c) polimeryzację grup winylowych, jeśli takie są wbudowane do monomeru silikonowego.

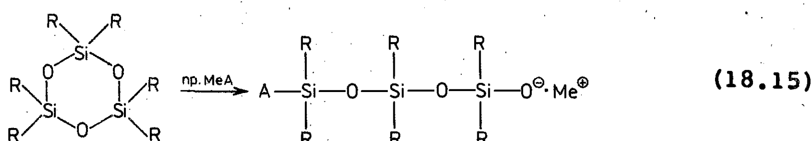
W pierwszej grupie można wymienić przede wszystkim ruchliwość takich podstawników, jak chlor i grupy hydroksylowe:



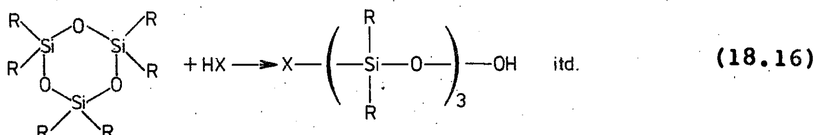
lub atomu wodoru połączonego bezpośrednio z atomem krzemu:



Przy użyciu do reakcji monomerów trójfunkcyjnych, jak trójchlorosilan, otrzymuje się produkty usieciowane. Jonowa polimeryzacja cyklicznych organosilaksanów przebiega z wytworzeniem przejściowego związku, w którym, w wyniku nukleofilowego ataku, zostaje zaktywowany jeden z atomów krzemu. Powoduje to pęknięcie pierścienia z wytworzeniem aktywnego atomu tlenu:

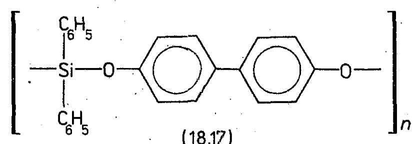


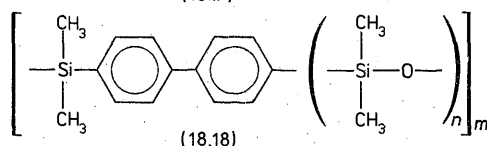
Przez przyłączenie się do centrum aktywnego kolejnych pierścieni, w wyniku ich kolejnego otwierania i przyłączania się, następuje wzrost łańcucha. Jako katalizatory stosowane są: KOH, $Ca(OH)_2$, naftalenosód. Możliwa jest również kationowa polimeryzacja cyklicznych siloksanów, przebiegająca również z otwarciem pierścienia:

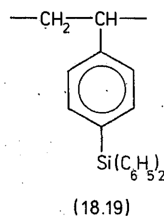


Do najpopularniejszych polimerów silikonowych zalicza się przede wszystkim metylowe i fenylowe, a także mieszane. Znane są specjalne kauczuki silikonowe, zawierające część monomeru z dłuższymi podstawnikami, a nawet ze specjalnymi ugrupowaniami, jak pochodne etylenocyjanowe czy fluorowe.

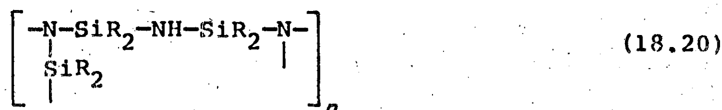
Z nowych rozwiązań można wymienić kopolimer z dwufenylem [wzory (18.17), (18.18)], odznaczający się wyjątkowo dobrą odpornością termiczną do temp. 780 K. Otrzymano też szereg polimerów modyfikowanych podstawnikami silikonowymi, np. polistyren [wzór (18.19)]:


(18.17)

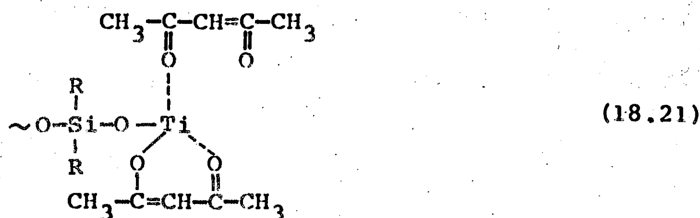

(18.18)

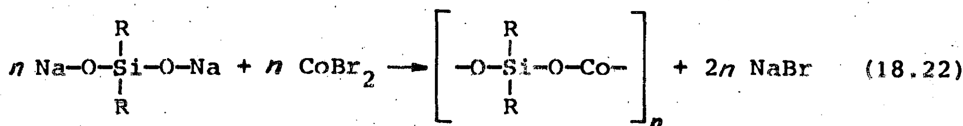

(18.19)

Ostatnimi laty nabrały popularności pochodne azotowe silikonów, tzw. silazany:


(18.20)

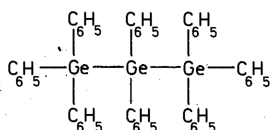
Bardzo dobre rezultaty uzyskano przez kopolimeryzację monomerów krzemoorganicznych z monomerami zawierającymi inne metale, np. tytan [wzór (18.21)], kobalt [wzór (18.22)], glin i inne:

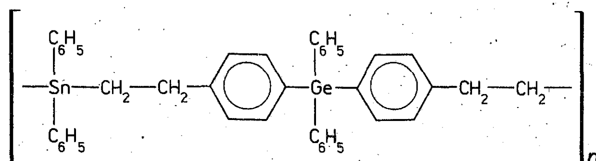

(18.21)


(18.22)

18.5. POLIMERY ZAWIERAJĄCE INNE ATOMY METALI

Do grupy tych związków należą liczne oligo- i polimery zawierające inne atomy, a zwłaszcza takich metali, jak german [wzór (18.23)], cyna [wzór (18.24)], ołów, beryl:

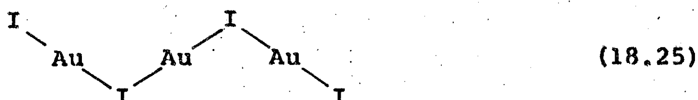

(18.23)


(18.24)

Polimery berylu mają bardzo cenne właściwości, jednakże ograniczeniem ich użycia jest bardzo duża toksyczność związków berylu.

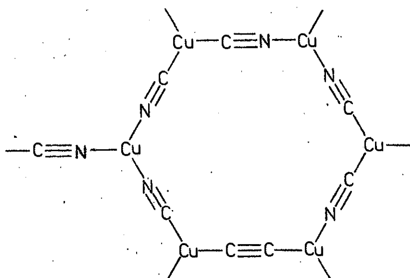
18.6. POLIMERY KOORDYNACYJNE

Jest to nowoczesna klasa polimerów, w których wykorzystuje się wbudowanie najróżniejszych metali. Rozróżnia się je w grupach według typu składowych, a także liczby koordynacyjnej oraz struktury płaskiej i przestrzennej. Wśród układów o liczbie koordynacyjnej 2 można np. wymienić polijodek złota:



(18.25)

a o liczbie koordynacyjnej 3 - np. polimer cyjanowomiedziowy:



Jest to obecnie ogromna grupa najróżniejszych polimerów, odznaczających się cennymi właściwościami, przede wszystkim niepalnością, chociaż gorszą od innych klas polimerów nieorganicznych. Jako ligandy mogą być użyte związki wielkocząsteczkowe, np. polimery winylowe.

18.7. POLIMERY Z DEFICYTEM ELEKTRONÓW

Jest to grupa polimerów, w których sumaryczna liczba elektronów na powłokach walencyjnych jest mniejsza niż jest to potrzebne do wytworzenia wiązań za pomocą pary elektronowej między wszystkimi atomami. Niektóre wiązania zostały zrealizowane za pomocą pojedynczych elektronów.

Do grupy tych związków zalicza się wszystkie metal i sześcioborki metali MB_6. Są to związki o wyjątkowo dobrej odporności termicznej, w związku z czym celowe jest wbudowanie takich układów do polimerów, np. $(CH_3)_2Be_n$, $(CH_3)_3I_n$, $Cs_2B_{10}Cl_{10}$. Jest to dziedzina będąca w stadium rozwoju.

LITERATURA

Andrianov K., Kremnijorganičeskije sojedinenija, G.Ch.I., Moskva 1955.

Andrianov K., Polimery z neorganičeskimi glavnymi cepiami molekul, Izd. AN SSSR, Moskva 1962.

Albrecht W., Chrzczonowicz S., Czternastek W., Włodarczyk W., Ziabicki A., Poliamidy, WNT, Warszawa 1964.

Bachmann A., Mueller K., Phenoplaste, VEB Duestch. Verl. f. Grundindustrie, Leipzig 1973.

Barambojm N., Mechanochimija wysokomolekularnych soedinenij, Izd. Chimija, Moskwa 1978.

Berlin A., Kefeli G., Korolev G., Poliefirakrylaty, Izd. Nauka, Moskva 1967.

Błaganravova A., Nepomnjaščij A., Lakovyje epoksidnyje smoly, Izd. Chimija, Moskva 1970.

Bojarski J., Lindeman J., Polietylen, WNT, Warszawa 1963.

Borkowski J., Dobkowski Z., Krajewski B., Maczeński S., Wielgosz Z., Zawisłowski S., Poliwęglany, WNT, Warszawa 1971.

Birstejn T., Pticyn O., Konformacija makromolekul, Izd. Nauka, Moskva 1964.

Brojer Z., Herztz Z., Penczek S., Żywice epoksydowe, PWT, Warszawa 1960.

Cereza R., Kopolimery blokowe i szczepione (tłum. z j. ang.), WNT, Warszawa 1965.

Champetier G., Buvet R., Neèl J., Sigwalt P., Chimie macromoleculaire, Herman, Paris 1970.

Chatfield H., Surface Coatings, E. Benn, London 1967.

Cjan Žen Juan, Opredelenije molekularnych vesov polimerov (tłum. z j. chińsk.), Izd. Inostr. Lit., Moskva 1962.

Cossidy G., Kun K., Oxidation - Reduction Polymers, Interscience Publishers, New York 1965.

Curuta Teidzi, Reakcji poluczenija sintetičeskich polimerov (tłum. z j. jap.), GNTI Chim. Lit., Moskva 1963.

Dębski W., Polimetakrylan metylu, WNT, Warszawa 1969

Ehlers J., *Kolloid Z.*, **163**, 106 (1959).

Enciklopedija polimerov, Izd. Sov. Enciklopedii, Moskva 1972.

Fettes E., Chemical Reactions of Polymers, Interscience Publishers, New York 1964.

Fukurawa Y., Saeguse T., Polymeryzation of Aldehyds and Oxides, J. Wiley, New York 1963.

Galit-Ogly F., Novikov A., Nudelman Z., Ftorokaučuki i resiny na ich osnovie, Izd. Chimija, Moskva 1966.

Garbara M. (red.), Sprawočnik po plastičeskim massam, Izd. Chimija, Moskva 1967.

Gladyszev G., Polimerizacija vinilovych monomerov, Izd. AN Kazachskoj SSR, Ałma-Ata 1964.

Gordon G., Stabilizacija sintetičeskich polimerov, G.Ch.I., Moskva 1963.

Gorodinskij S.,Goldštejn D., Dezaktivacija polimernych materjalov, Atomizdat, Moskva 1975.

Gul V. i in., Eletroprovodjaščije materijaly, Izd. Chimija, Moskva 1968.

Ham G., Copolymerization, Interscience Publishers, New York 1969.

Herztz Z., Krajewski B., Penczek J., Płochocki A., Wiechec T., Polistyren, WNT, Warszawa 1962.

Hopf H., Mueller A., Wenger F., Die Poliamide, Springer Verlag, Leipzig 1967.

Houwink R., Stawerman A., Chemie und Technologie der Kunststoffe, B. I-III, Akad. Verlag, Leipzig 1963.

Ivanov V., Radjacjonnaja polimeryzacija, Izd. Chimija, Leningrad 1967.

Jedliński Z., Sęk D., *Polimery*, **14**, 105 (1968).

Jenkins A., Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, J. Wiley, London (tłum. na j. ros., Izd. Mir, Moskwa 1977).

Jerusalimskij B., Lübeckij S., Processy jonnoj polimerizacji, Izd. Chimija, Leningrad 1974.

Jerusalimskij B., Jonnaja polimeryzacija polarnych monomerov, Izd. Nauka, Leningrad 1970.

Kargin V., Słonimskij G., Kratkije očerki po fizykochimii polimerov, Izd. Chimija, Moskva 1967.

Katajev V., Sprawočnik po plastičeskim massam, Izd. Chimija, Moskva 1975.

Kinetika i mechanizm reakcji obrazovanija polimerov, praca zbiorowa, Naukova Dumka, Kijev 1977.
Kłosowska-Wołkowicz Z., Królikowski W., Penczek P., Żywice i laminaty poliestrowe, WNT, Warszawa 1969.
Kryszewski M., Półprzewodniki wielkocząsteczkowe, PWN, Warszawa 1968.
Koršak V., Frunza T., Sintetičeskije geterocepnyje poliamidy, Izd. AN SSSR, Moskva 1962.
Koršak V., Itogi nauki, Nr 6 i 8, Izd. Nauka, Moskva 1966.
Koršak V., Vinogradova C., Ravnovesnaja polimeryzacija, Izd. Nauka, Moskva 1968.
Mark H., Tobolsky A., Chemia fizyczna polimerów (tłum. z j. ang.), PWN, Warszawa 1967.
Monomery i polimery, praca zbiorowa, cz. I, II, III, Izd. Nauka Kazachskoj AN SSR, Ałma-Ata 1967, 1969, 1970.
Morgan P., Condensations Polymers by Interfacial and Solution Methods, J. Wiley, New York 1969.
Odían G., Principles of Polymerisation, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970 (tłum. na j. ros. Izd. Mir, Moskva 1974).
Olczyk W., Poliuretany, WNT, Warszawa 1968.
Pauskis J., Višurakova T., Lunin A., Nizova S., Organičeskije polimernyje poluprovodniki, Izd. Chimija, Moskva 1971.
Penczek S., Jonowa i stereospecyficzna polimeryzacja, *Wiadom. Chem.*, 16, 643, 717 (1962), 17, 29 (1963).
Petrov A., Genusov M., Jonnaja telomeryzacija, Izd. Chimija, Leningrad 1968.
Pochwalski J., Fenoplasty, PWT, Warszawa 1955.
Polietylen i drugije poliolefiny, praca zbiorowa (tłum. z j. ang.), Izd. Mir, Moskva 1964.
Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L., Chemia związków wielkocząsteczkowych, wyd. II, WNT, Warszawa 1972.
Rabek J.F., Podstawy fizykochemii polimerów, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1977.
Raff R., Crystaline Olefin Polymers, p. I, II, J. Wiley, New York 1968.
Rogovin Z., Berlin A., Koršak V., Uspechy chimii polimerov, Izd. Chimija, Moskva 1966.
Saunders J., Frisch K., Polyurethans, Chemistry and Technology, C. Hausner-V., Muenchen 1963.
Schnel R., Chemistry and Physics of Polycarbonates, J. Wiley, New York 1965.

Sikorski R., Rokaszewski E., Kamińska A., Chlorowane polimery, Prace ITOiTs, Wrocław 1971.
Sikorski R., Stępień A., Pelc Z., Chlorowcopolimery, Prace ITOiTS, Wrocław 1972.
Solomon D., The Chemistry of Organic Film Formes, J. Wiley, New York 1969.
Spiryn Ju., Reakcji polimerizacji, Naukova Dumka, Kijev 1977.
Spravočnik po chimii polimerov, praca zbiorowa, Naukova Dumka, Kijev 1971.
Stone F., Inorganic Polymers, D. Little INC., New York 1962.
Šur A., Vysokomolekularny:e soedinenija, Izd. Vysšaja Škola, Moskva 1966.
Šapoval G., Lipatova T., Elektrochimičeskoje inicirovanie polimerizacji, Naukova Dumka, Kijev 1977.
Švarc M., Anionnaja polimeryzacija (tłum. z j. ang.), Izd. Mir, Moskva 1971.
Tager A., Fizikochimija polimerov, Izd. Chimija, Moskva 1968.
Turska E., Dems A., *J. Polym. Sci.*, **22**, 407 (1968).
Wirpsza Z., Brzeziński J., Aminoplasty, wyd. II, WNT, Warszawa 1970.
Vorobjov V., Andrianov R., Technologija polimerov, Izd. Vysšaja Škola, Moskva 1971.
Zilbermann E., Polučenije i svojstva polivinilchlorida, Izd. Chimija, Moskva 1968.
Žubanov B., Vvedenie w chimiju polikondensacijonnych processov, Izd. Nauka Kazachskoj SRR, Ałma-Ata 1974.